

VISIT...

LANZAROTE  
*Caliente*.COM

Министерство образования и науки России  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Казанский национальный исследовательский  
технологический университет»

М. Б. Газизов, Р. А. Хайруллин,  
Р. Ф. Каримова, Л. П. Шамсутдинова

## НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ РЕАКЦИИ БИРУМА

Монография

Казань  
Издательство КНИТУ  
2014

УДК 547'118 + 547.28 + 547.312

**Газизов М. Б.**

Новые достижения в исследовании реакции Бирума : монография / М.Б. Газизов [и др.]; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2014. – 136 с.

ISBN 978-5-7882-1612-6

Описаны новые варианты реакции Бирума и новые типы полифункциональных органических соединений, синтезированных на их основе.

Предназначена для студентов всех технологических направлений подготовки, аспирантов, преподавателей и научных работников.

Подготовлена на кафедре органической химии.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского национального исследовательского технологического университета

Рецензенты: д-р хим. наук, проф. *Л. Е. Никитина*  
д-р хим. наук, проф. *И. Ф. Фляхов*

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Татарстан, грант № 13-03-97098, Минобрнауки РФ (задание № 2014/56 в рамках базовой части госзадания).

ISBN 978-5-7882-1612-6

© М.Б. Газизов, Р.А. Хайруллин, Р.Ф. Каримова,  
Л.П. Шамсутдинова, 2014

© Казанский национальный исследовательский  
технологический университет, 2014

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                                                                             |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Введение.....                                                                                                                               | 4   |
| 1. Реакция Бирума.....                                                                                                                      | 9   |
| 2. Замещение одного атома хлора в хлоридах Р(III) на 1-фосфорилалкоксильную группу и использование новых карбонилсодержащих соединений..... | 13  |
| 3. Новые реакции и синтезы на основе 1-фосфорилированных алкилдихлорфосфитов.....                                                           | 37  |
| 3.1. Нетривиальное поведение 1- фосфорилированной алкоксильной группы при стабилизации квазифосфониевых солей.....                          | 37  |
| 3.2. Гетероциклизация фосфорилированных алкилдихлорфосфитов.....                                                                            | 43  |
| 3.3. Реакции фосфорилированных алкилдихлорфосфитов с нуклеофилами.....                                                                      | 54  |
| 4. Новые варианты реакции Бирума.....                                                                                                       | 65  |
| 4.1. Использование новых активаторов карбонильных соединений.....                                                                           | 65  |
| 4.2. Попытка применения $PCl_5$ в качестве третьего реагента электрофильной природ.....                                                     | 66  |
| 4.3. Производные карбоновых кислот – новые электрофилы в реакции Бирума.....                                                                | 68  |
| 5. Описание экспериментов.....                                                                                                              | 87  |
| 5.1. Фосфорилированные алкилдихлорфосфиты и их свойства... ..                                                                               | 87  |
| 5.2. Взаимодействие пятихлористого фосфора со смесью альдегида и триалкилфосфита.....                                                       | 107 |
| 5.3. Реакции триалкилфосфитов с альдегидами в присутствии ангидридов и ацилалей карбоновых кислот.....                                      | 108 |
| Список используемой литературы.....                                                                                                         | 126 |

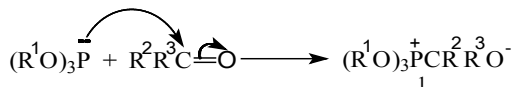
## Введение

В общем все реакции эфиров кислот Р(III) с карбонильными соединениями в присутствии или отсутствии третьего реагента можно рассматривать как взаимодействие активированных эфирами альдегидов или кетонов с электрофилами. По природе электрофила их можно разделить на три типа:

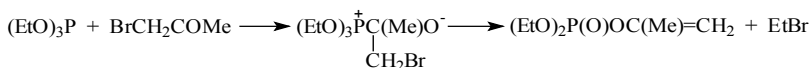
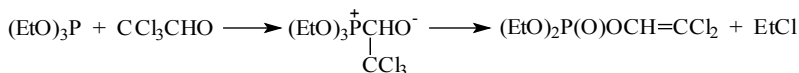
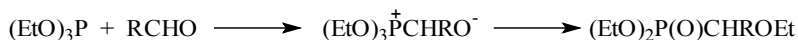
1. Электрофилом является третий реагент;
2. Им выступают различные фрагменты фосфониевого центра первичного биполярного иона;
3. Электрофилом является карбонильный углерод второй молекулы исходного альдегида или кетона.

Предметом обсуждения и исследования данной работы являются реакции первого типа.

Общим для всех типов реакций является первоначальная активация карбонильного соединения производными Р(III), в частности триалкилфосфитами и образование промежуточного биполярного иона с О-анионным центром (1).

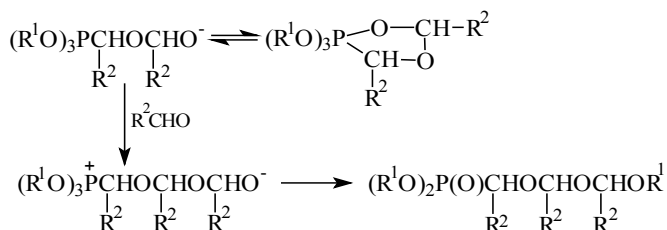


Первоначально такое предположение было сделано В.С. Абрамовым [1], М.С. Карашем [2] и Н. Крайцкамом [3] при интерпретации результатов реакций триэтилфосфита с алифатическими и ароматическими альдегидами, хлоралем и бромацетоном.

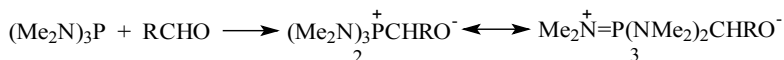


Следует заметить, что взаимодействие триалкилфосфитов с α-галогенкарбонильными соединениями первоначально изучалось

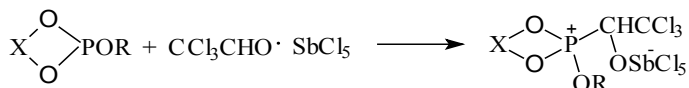
В. Перковым [4-5], А.Н. Пудовиком [6] и М.С. Карашем [2], и оно известно в химии фосфорорганических соединений как реакция Перкова. Ф. Рамирец также допускал первоначальное образование биполярного иона (1) при взаимодействии триметилфосфита с алифатическими альдегидами. Но, в отличие от работы [1], он нашел, что переход метила от метоксила у P(IV) к анионному центру бетаина (1) происходит лишь после присоединения еще двух молекул альдегида, т.е. в аддукте 1:3. Аддукт 1:2 циклизуется в фосфоран [7].



Аналогичный биполярный ион (2) был получен в кристаллическом состоянии при взаимодействии трис(диметиламино)фосфина с алифатическими альдегидами [8]. Для него была предложена также вторая резонансная структура (3).



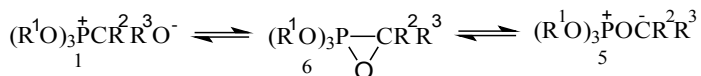
Действительное образование бетаина типа (1) было экспериментально предложено синтезом его комплекса (4) с  $SbCl_5$  [9-10].



4, X=(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (б), (MeCH)<sub>2</sub> (в); R=OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>

Когда карбонильное соединение содержит электроноакцепторную группу (галоген, карбонил, нитро- или сложноэфирная группа), биполярный ион (1) изомеризуется в новый

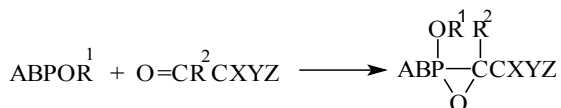
биполярный ион с С-анионным центром (5). Такой химический процесс получил название  $\text{PCO} \rightarrow \text{POC}$  перегруппировки [11].



Получено экспериментальное подтверждение протекания этой перегруппировки внутримолекулярно в реакции производных Р(III) с галогенкарбонильными соединениями [12]. Предполагается, что в результате атаки О-анионного центра биполярного иона (1) на атом фосфора сначала образуется оксафосфирановый цикл (6), раскрытие которого приводит к бетаину (5), который стабилизирован электроноакцепторными заместителями в альдегидном или кетонном фрагменте. Возможность образования оксафосфиранового цикла в реакции  $\text{PCl}_3$  с альдегидами предполагалось еще Михаэлисом [13] и Конантом [14-15].

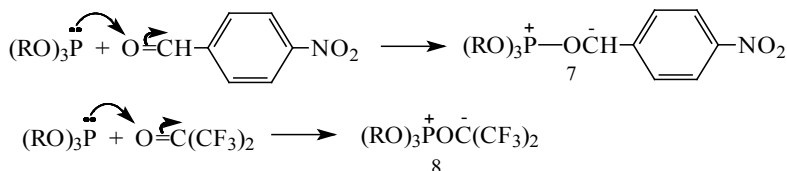


Ф. Аллен и О.Джонсон впервые заимствовали его образование при интерпретации механизма реакций эфиров кислот Р(III)  $\alpha$  - галогенкарбонильными соединениями [16].

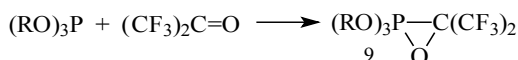


Наконец следует отметить, что последние квантово-химические расчеты реакций производных Р(III) с карбонильными соединениями свидетельствуют о том, что первичный акт представляет собой [2+2] циклоприсоединение с образованием оксафосфиранового цикла [17-18]. Видимо, лишь за этим следует образование биполярных ионов (1) и (5) при раскрытии этого цикла по двум направлениям в зависимости от природы заместителей в карбонильном фрагменте.

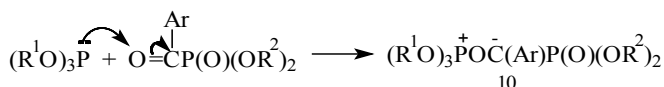
Были и другие мнения на образование биполярного иона типа (5). Ф. Рамирец результаты реакций производных P(III) с карбонильными соединениями, содержащими электроноакцепторные заместители (2- и 4-нитробензальдегиды, гексафторацетон) интерпретировал с точки зрения первичной атаки P(III) на кислород карбонильной группы и образования биполярных ионов (7-8) [19-20].



Для последней реакции И.Л. Кнунянц с сотрудниками предложили схему, включающую образование промежуточного оксафосфирана (9) [21].



Д.В. Гриффидс также допускал атаку триалкилфосфитом на карбонильный кислород ароилфосфонатов. Образуется бетаин с C-анионным центром (10) [22-23].

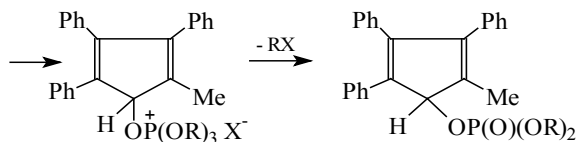
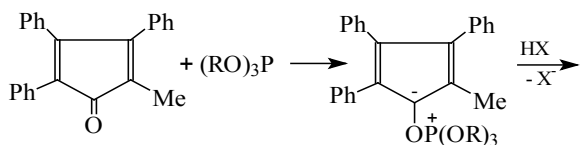
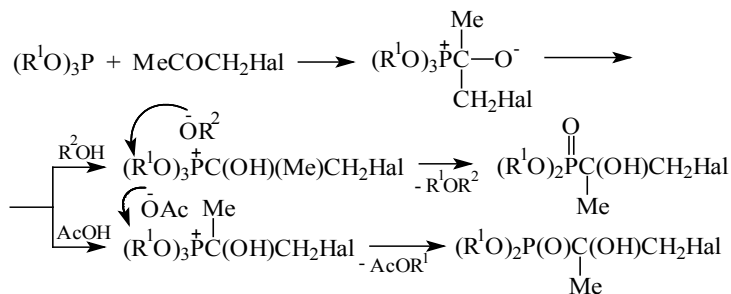


В данный момент, учитывая результаты последних квантово-механических расчетов этих реакций [17-18], мы полагаем, что первоначально в результате циклоприсоединения образуется оксафосфиран (6), раскрытие цикла в котором, в зависимости от природы заместителей в альдегидном фрагменте, приводит к бетаину (1) или (5), или их смеси.

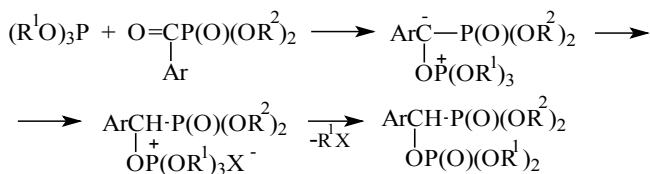
Предметом обсуждения и исследования данной работы являются реакции первого типа, т.е. когда электрофилом выступает третий реагент. В этом плане можно отметить взаимодействие



триалкилфосфитов с карбонильными соединениями в присутствии протонных реагентов, таких как спирты, фенолы, уксусная кислота. Причем, образуются продукты протонирования как биполярного иона типа (1) [24-27], так и бетаина типа (5) [22-23, 28-30].



X=MeO, AcO



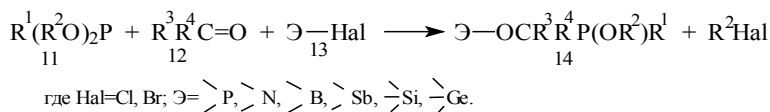
X=MeO, ArCOO

Наконец с 1961 по 1965 годы Г. Бирум во многих патентах описал синтез и практическое применение полифункциональных элементоорганических соединений в трехкомпонентных системах, где

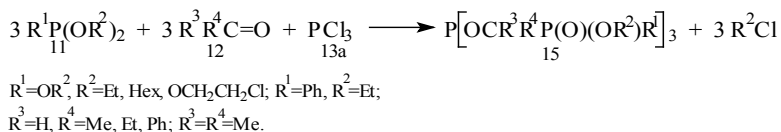
в качестве третьего реагента – электрофила, использовались галогениды P(III), N(III), Sb(III), B(III), Si(IV), Ge(IV).

## 1. Реакция Бирума

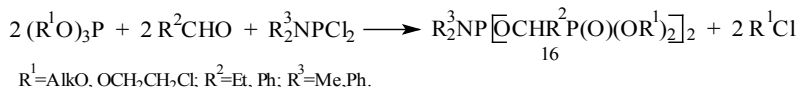
В 1961 году Г. Бирум впервые показал [31], что смесь эфира P(III) (11) с карбонильным соединением (альдегидом или кетоном) (12) очень легко взаимодействует с галогенидом P(III) (13). В последнем координация атома фосфора сохраняется и образуется продукт замещения галогена у P(III) на 1-фосфорилированную алкоксильную группу (14). Позже реакция была распространена на галогениды N(III), Sb(III), B(III), Si(IV), Ge(IV). Во всех случаях наблюдалось сохранение координации атома гетероэлемента и замещение галогена на 1-фосфорилированную алкоксильную группу, что и составляет суть общей реакции, впервые обнаруженной Г. Бирумом [31-51].



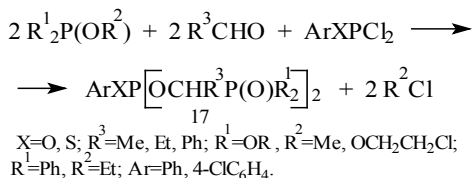
Остановимся на конкретных примерах. К охлажденной до 0°C смеси соединений (11) и (12) приливали  $\text{PCl}_3$ , температуру доводили до 90°C и нагревали смесь 0.5 часа. Удаляли в вакууме (0.7 мм рт. ст.) легколетучие продукты при 108°C и получали продукт (15) в неочищенном виде [31].



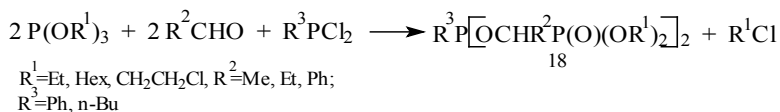
В аналогичных условиях синтезировали амидофосфиты (16) [32].



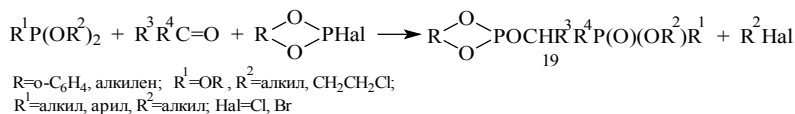
Ароматические дихлорфосфиты были использованы для синтеза дифосфорилированных арилдиалкилфосфитов и тиофосфитов (17) [33-34].



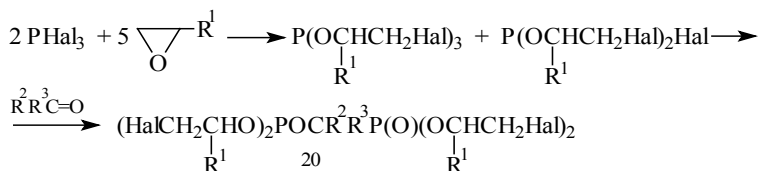
В трехкомпонентных системах в качестве электрофила применялись также дихлорфосфины. В неочищенном виде были получены дифосфорилированные диалкилфосфониты (18) [35].



Монофосфорилированные полные циклические фосфиты (19) были синтезированы из циклических галогенфосфитов [36-37].



Исходные триалкил- и диалкилгалогенфосфиты сначала могут быть получены реакцией тригалогенида P(III) с оксидами алкенов в соотношении 2:5.

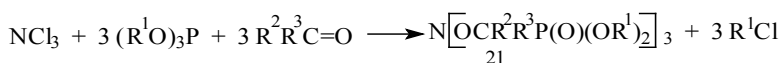


$\text{Hal}=Cl, Br; R^1=H, Me; R^2=H, \text{ алкил}, \text{ циклоалкил}, \text{ арил}, \text{ фурил};$   
 $R^3=H, Me.$

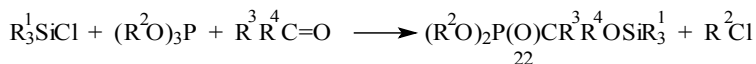
К смеси фосфитов при 0°C добавляют по каплям карбонильное соединение, нагревают смесь при 90°C. После удаления легколетучих компонентов в вакууме получают фосфорилированные фосфиты (20) почти с количественным выходом [38].

Окислением и тионированием фосфорилированных производных кислот Р(III) (15-20) были синтезированы соответствующие фосфаты, тиофосфаты, фосфонаты и тиофосфонаты [31-38], которые были предложены в качестве пластификаторов, добавок к смазочным маслам и моторному топливу, а также как ядохимикаты для сельского хозяйства.

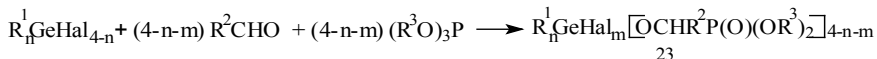
В качестве третьего реагента электрофильного характера использовались также галогениды других элементов. В случае трихлорида азота координация атома азота сохраняется и образуются трифосфорилированные производные N(III) (21) [47].



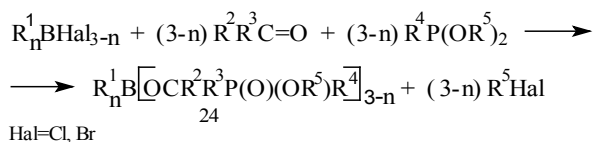
Триалкилхлорсиланы также вступают во взаимодействие со смесью триалкилфосфитов с карбонильными соединениями [48]. Образуются кремнийсодержащие фосфорорганические соединения (22).



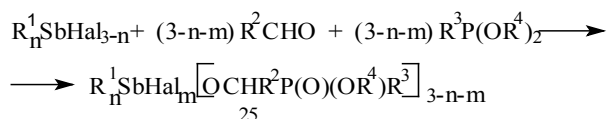
Синтезированы германийсодержащие фосфорорганические вещества (23) реакцией триалкилфосфитов с альдегидами в присутствии галогенидов германия в качестве электрофила [49].



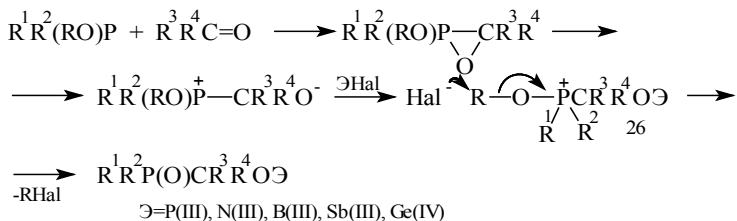
Галогениды бора в аналогичной реакции приводят к борсодержащим фосфорорганическим соединениям (24) [50].



Синтезированы фосфорорганические соединения (25), содержащие сурьму, взаимодействием галогенидов сурьмы с альдегидами, активированными эфирами кислот P(III) [51].



Принимая во внимание концепцию об активации карбонильных соединений производными P(III), можно предложить следующий механизм для реакции Бирума:



Циклоприсоединение между P(III) и карбонилем приводит к оксафосфирану (6) [16-18]. Последний изомеризуется в биполярный ион с О-анионным центром (1), который вступает в нуклеофильное замещение с галогенидами различных элементов [52-53]. Стабилизация квазифосфониевой соли (26) по схеме второй стадии реакции Михаэлиса-Арбузова приводит к 1-фосфорилированным алкоксильным производным этих элементов.

Из анализа вышеизложенного материала можно сделать следующие заключения:

1. В качестве третьего реагента электрофильной природы, в основном, использовались галогениды P(III).

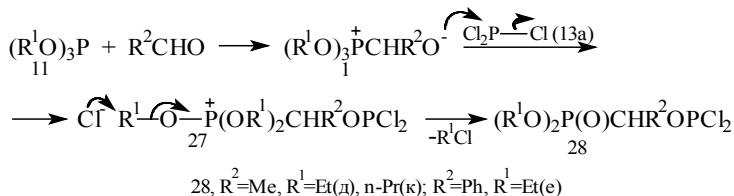
2. В случае ди- и тригалогенидов Р(III) соотношения реагентов практически подбирались таким образом, чтобы происходило замещение всех атомов галогена у Р(III) на 1-фосфорилированные алкоксильные группы. Отсутствие атома галогена у Р(III) в продуктах реакции сильно снижало возможность их дальнейшей трансформации, тем самым резко сужало синтетический потенциал этой новой реакции.

3. В качестве карбонильного компонента Г. Бирум использовал, в основном, незамещенные альдегиды и кетоны. Введение в эту реакцию функциональнoзамещенных карбонильных соединений привело бы к более богатому набору конечных полифункциональных фосфорорганических соединений.

4. Не производился поиск новых электрофилов для этой трехкомпонентной реакции, в частности, электрофилов, не содержащих атом галогена.

## 2. Замещение одного атома хлора в хлоридах Р(III) на 1-фосфорилалкоксильную группу и использование новых карбонилсодержащих соединений.

Чтобы заменить только один атом хлора в  $\text{PCl}_3$  на алкоксильную группу, содержащую фосфорный фрагмент, нами была осуществлена реакция  $\text{PCl}_3$  (13) со смесью альдегида и триалкилфосфита (11) в соотношениях отличных от тех, которые использовал Бирум. Оказалось, что при соотношении альдегид : фосфит :  $\text{PCl}_3$  как 1:1:2 имеет место замена только одного атома хлора с образованием 1-О,О-диалкилфосфорилалкилдихлорфосфитов (28) [53-55] (табл.1). Образование их можно представить схемой:



Синтез соединений (28) проводили добавлением по каплям смеси альдегида и фосфита, взятых в соотношении 1:1, к двухкратному избытку  $\text{PCl}_3$  при охлаждении. После перемешивания реакционной смеси при 20°C в течение 2-3 часов.

Таблица 1

Незамещенные фосфорилированные алкилхлорфосфиты  
 $R'(R'')OP(OR')R''(CH_2)_nOPCl_2$ ,  $n=0$  (28),  $n=1$  (31)

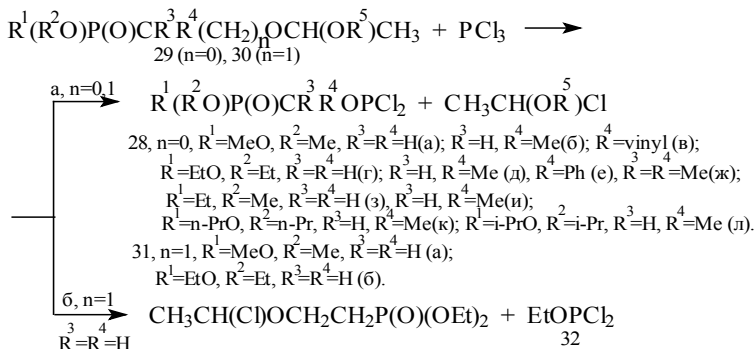
| №<br>соед. | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | R <sup>3</sup> | R <sup>4</sup> | Выход,<br>% | Ткип, °С<br>мм.рт.ст. | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | Найдено, % |      |       | Брутто формула                                                                |       |      | Вычислено, % |       |      |
|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------------|-----------------------|------------------------------|------------------------------|------------|------|-------|-------------------------------------------------------------------------------|-------|------|--------------|-------|------|
|            |                |                |                |                |             |                       |                              |                              | C          | H    | P     | C                                                                             | H     | P    | C            | H     | P    |
| 1          | 2              | 3              | 4              | 5              | 6           | 7                     | 8                            | 9                            | 10         | 11   | 12    | 13                                                                            | 14    | 15   | 16           | 15    | 16   |
| 28a        | MeO            | Me             | Me             | H              | 87          | 72-73 (0.06)          | 1.4618                       | 1.4862                       | 14.77      | 3.27 | 25.91 | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub>   | 14.95 | 3.35 | 25.71        | 14.95 | 3.35 |
| 28б        | MeO            | Me             | Me             | H              | 90          | 76-77 (0.08)          | 1.3998                       | 1.4818                       | 18.91      | 3.78 | 24.12 | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub>  | 18.84 | 3.95 | 24.30        | 18.84 | 3.95 |
| 28в        | MeO            | Me             | vinyl          | H              | 76          | 84-85 (0.08)          | 1.3888                       | 1.4918                       | 22.75      | 3.57 | 23.14 | C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub>  | 22.49 | 3.78 | 23.20        | 22.49 | 3.78 |
| 28г        | EtO            | Et             | H              | H              | 87          | 81-82 (0.07)          | 1.3454                       | 1.4763                       | 22.17      | 4.39 | 22.88 | C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub>  | 22.32 | 4.50 | 23.06        | 22.32 | 4.50 |
| 28д        | EtO            | Et             | Me             | H              | 91          | 82-83 (0.06)          | 1.2893                       | 1.4680                       | 25.68      | 4.87 | 21.91 | C <sub>4</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub>  | 25.46 | 4.99 | 21.89        | 25.46 | 4.99 |
| 28л*       | EtO            | Et             | Me             | H              | 64          | 94-95 (0.09)          | 1.2894                       | 1.4677                       | —          | —    | —     | C <sub>4</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub>  | —     | —    | —            | —     | —    |
| 28с*       | EtO            | Et             | Ph             | H              | 95**        | —                     | 1.2932                       | 1.5190                       | 38.09      | 4.85 | 18.14 | C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> | 38.28 | 4.67 | 17.95        | 38.28 | 4.67 |
| 1          | 2              | 3              | 4              | 5              | 6           | 7                     | 8                            | 9                            | 10         | 11   | 12    | 13                                                                            | 14    | 15   | 16           | 15    | 16   |
| 28ж*       | EtO            | Et             | Me             | Me             | 60          | 86-87 (0.04)          | 1.2531                       | 1.4738                       | 28.13      | 5.20 | 20.75 | C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub>  | 28.30 | 5.43 | 20.86        | 28.30 | 5.43 |
| 28з        | Et             | Me             | H              | H              | 94**        | —                     | 1.3684                       | 1.4942                       | 19.70      | 4.66 | 25.61 | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub>  | 20.10 | 4.22 | 25.92        | 20.10 | 4.22 |
| 28и        | Et             | Me             | Me             | H              | 93**        | —                     | 1.3297                       | 1.4930                       | 23.95      | 5.15 | 24.42 | C <sub>3</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub>  | 23.74 | 4.78 | 24.49        | 23.74 | 4.78 |
| 28к*       | n-PrO          | n-Pr           | Me             | H              | 64          | 83-85 (0.06)          | 1.1999                       | 1.4571                       | 30.75      | 5.69 | 19.64 | C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub>  | 30.89 | 5.83 | 19.91        | 30.89 | 5.83 |
| 28л        | i-PrO          | i-Pr           | Me             | H              | 88          | 85-86 (0.08)          | 1.2125                       | 1.4629                       | 30.78      | 5.71 | 20.12 | C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub>  | 30.89 | 5.83 | 19.91        | 30.89 | 5.83 |
| 31а        | MeO            | Me             | H              | H              | 79          | 92-94 (0.08)          | —                            | 1.4440                       | 18.99      | 4.07 | 24.17 | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub>  | 18.84 | 3.95 | 24.30        | 18.84 | 3.95 |
| 31б        | EtO            | Et             | H              | H              | 58          | 93-94 (0.05)          | 1.3028                       | 1.4740                       | 25.18      | 4.79 | 21.94 | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub>  | 25.46 | 4.99 | 21.89        | 25.46 | 4.99 |

\* Соединения получены по реакции Бирума

\*\* Соединения идентифицированы в сыром виде

вещества (28) выделяли вакуум-перегонкой или идентифицировали элементарным анализом и спектрами ЯМР (табл. 2).

Следует отметить, что ранее соединения (28) были нами синтезированы взаимодействием  $\text{PCl}_3$  с несимметрично монофосфорзамещенными в спиртовом фрагменте ацетальными (29) (табл. 3 и 4) [56].



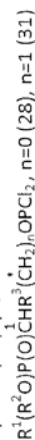
Было установлено селективное замещение одного атома хлора в  $\text{PCl}_3$  на 1-фосфорилированную алкоксильную группу (направление а). Однако, когда  $n=1$ , реакция менее селективна и наряду с 2-фосфорилированным этилдихлорфосфитом (31) образуется и этилдихлорфосфит (32) по направлению (б) [57]. Из-за необходимости предварительного получения ацеталей (29-30) [58] этот метод синтеза дихлорфосфитов (28) и (31) становится многостадийным.

Главными преимуществами синтеза соединений (28) по реакции Бирума являются возможность варьирования в широких пределах природы исходного карбонильного соединения и проведение процесса в одном котле.

Такая возможность была нами реализована сначала введением в реакцию циклических кетонов – цикlopentanона и циклогексанона [59]. Так, взаимодействие смеси триалкилфосфита и цикlopentanона или циклогексанона (33), взятых в соотношении 1:1, с двухкратным избытком  $\text{PCl}_3$  протекает с экзотермическим эффектом и выделением галоидного алкила. Образуются соответствующие 1-фосфорилированные алкил дихлорфосфиты, содержащие цикlopentanовый или циклогексановый циклы (табл. 5). Они были идентифицированы в неочищенном виде после удаления всех летучих продуктов в глубоком вакууме, т.к. при



Таблица 2

Химические сдвиги ядер углерода и фосфора, константы спин-спинового взаимодействия  $^nJ_{\text{PC}}$  в соединениях

| №<br>соед. | R <sup>1</sup>                                              | R <sup>2</sup>                                            | R <sup>3</sup>               | m,<br><sup>13</sup> C | Химические сдвиги $\delta$ <sup>13</sup> C, м.д., $^nJ_{\text{PC}}$ , Гц |              |                        |              |                      |            | $\delta_{\text{H}}$ , м.д. |
|------------|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|------------------------------|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------|--------------|------------------------|--------------|----------------------|------------|----------------------------|
|            |                                                             |                                                           |                              |                       | Э-1                                                                      | Э-2          | Э-3                    | Э-4          | Э-5                  | Э-6        |                            |
| 1          | 2                                                           | 3                                                         | 4                            | 5                     | 6                                                                        | 7            | 8                      | 9            | 10                   | 11         | 12                         |
| 28д        | <sup>4</sup> <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O | <sup>4</sup> <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> | <sup>2</sup> CH <sub>3</sub> | <sup>13</sup> C       | 79,76 (171,2,7,3)                                                        | 16,11        | 61,33,61,65 (6,41)     | 15,18 (4,58) | —                    | —          | 20,1, 181,9                |
| 28г        | <sup>4</sup> <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O | <sup>4</sup> <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> | H                            | <sup>13</sup> C       | 58,19 (168,46, 8,24)                                                     | —            | 61,51 (6,41)           | 15,06 (5,49) | —                    | —          | 18,5, 183,6                |
| 28з        | <sup>6</sup> <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>   | <sup>3CH<sub>3</sub></sup>                                | H                            | <sup>13</sup> C       | 59,26 (110,4, 9,2)                                                       | —            | 50,15 (6,3)            | —            | 17,05 (98,4)         | 3,16 (4,8) | 49,0, 183,0                |
| 28и        | <sup>6</sup> <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>   | <sup>3CH<sub>3</sub></sup>                                | <sup>2</sup> CH <sub>3</sub> | <sup>13</sup> C       | 75,99, 75,36 (103,52, 6,20)                                              | 18,10, 17,71 | 53,94, 53,23 (6,4)     | —            | 19,50, 18,96 (92,96) | 6,18 (6,3) | 49,6, 51,0, 184,0          |
| 31б        | <sup>4</sup> <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O | <sup>4</sup> <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> | H                            | <sup>1</sup> H        | Химические сдвиги <sup>1</sup> H, м.д., $^nJ_{\text{PH}}$ , Гц           |              |                        |              |                      |            | 24,0, 178,0                |
|            |                                                             |                                                           |                              |                       | 2,7 дт (7,0,19,0)                                                        | —            | 4,08 квинтет (7,0,7,0) | 1,33т (7,0)  | —                    | —          |                            |

\* <sup>1</sup>H для соединения 31б 4,2 м.

Таблица 3

Несимметричные ацетаты с фосфорной функцией в спиртовом фрагменте  
 $R'(R'O)P(O)CH_2(CH_2)_nOCH(OR')Me$ ,  $n = 0$  (29f) и  $n = 1$  (30)

| №<br>соед. | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | R <sup>3</sup> | R <sup>4</sup> | Выход,<br>% | Темп., °C<br>мм.рт.ст. | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | Найдено, % |      |       | Брутто<br>формула                                | Вычислено, % |      |       | бр.м.д.      |
|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------------|------------------------|------------------------------|------------------------------|------------|------|-------|--------------------------------------------------|--------------|------|-------|--------------|
|            |                |                |                |                |             |                        |                              |                              | C          | H    | P     |                                                  | C            | H    | P     |              |
| 1          | 2              | 3              | 4              | 5              | 6           | 7                      | 8                            | 9                            | 10         | 11   | 12    | 13                                               | 14           | 15   | 16    | 17           |
| 29a        | MeO            | Me             | H              | Et             | 81          | 75-76 (0.08)           | 1.1239                       | 1.4290                       | 39.41      | 7.96 | 14.56 | C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> P  | 39.41        | 7.90 | 14.80 | 23.5         |
| 29b        | MeO            | Me             | Me             | Et             | 88          | 73-75 (0.06)           | 1.0936                       | 1.4273                       | 42.59      | 8.53 | 13.56 | C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> P  | 42.48        | 8.47 | 13.69 | 22.0         |
| 29c        | MeO            | Me             | vinyl          | Et             | 90          | 79-81 (0.07)           | 1.0953                       | 1.4398                       | 45.29      | 8.01 | 13.09 | C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> P  | 45.38        | 8.04 | 13.00 | 20.8         |
| 29d        | EtO            | Et             | H              | Et             | 79          | 81-82 (0.09)           | 1.0607                       | 1.4270                       | 45.13      | 8.65 | 12.83 | C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> P  | 44.95        | 8.81 | 12.90 | 21.2         |
| 29e        | EtO            | Et             | Me             | Et             | 90          | 79-81 (0.07)           | 1.0399                       | 1.4264                       | 47.10      | 9.29 | 12.01 | C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> P | 47.24        | 9.12 | 12.19 | 22.9         |
| 29e        | EtO            | Et             | vinyl          | Et             | 83          | 84-86 (0.06)           | 1.0409                       | 1.4356                       | 49.50      | 8.60 | 11.89 | C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> O <sub>3</sub> P | 49.62        | 8.71 | 11.64 | —            |
| 29ж        | EtO            | Et             | furyl-2        | Et             | 86          | 121-123 (0.09)         | 1.1216                       | 1.4611                       | 51.05      | 7.43 | 10.12 | C <sub>13</sub> H <sub>25</sub> O <sub>3</sub> P | 50.98        | 7.57 | 10.11 | 17.6<br>17.1 |
| 29з        | i-PrO          | i-Pr           | H              | Et             | 84          | 83-84 (0.06)           | 1.0247                       | 1.4239                       | 49.11      | 9.27 | 11.49 | C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> O <sub>3</sub> P | 49.25        | 9.39 | 11.54 | —            |
| 29и        | i-PrO          | i-Pr           | Me             | Et             | 82          | 83-85 (0.07)           | 1.0010                       | 1.4241                       | 50.92      | 9.48 | 10.98 | C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>3</sub> P | 51.05        | 9.64 | 10.97 | —            |
| 29к        | n-PrO          | n-PrO          | Me             | Et             | 87          | 85-86 (0.06)           | 1.0137                       | 1.4280                       | 50.89      | 9.75 | 10.91 | C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>3</sub> P | 51.05        | 9.64 | 10.97 | —            |
| 29л        | Me             | Me             | H              | Et             | 88          | 73-74 (0.06)           | 1.0831                       | 1.4382                       | 42.71      | 8.56 | 15.70 | C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> P  | 42.86        | 8.73 | 15.79 | —            |
| 29м        | Me             | Me             | Me             | Et             | 86          | 74-76 (0.06)           | 1.0589                       | 1.4380                       | 45.63      | 8.89 | 14.81 | C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> P  | 45.71        | 9.11 | 14.73 | *            |
| 29н        | Et             | Me             | H              | Et             | 93          | 77-79 (0.06)           | 1.0598                       | 1.4401                       | 45.89      | 9.28 | 14.75 | C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> P  | 45.71        | 9.11 | 14.73 | —            |
| 29о        | Et             | Me             | Me             | Et             | 88          | 81-84 (0.06)           | 1.0415                       | 1.4406                       | 48.05      | 9.19 | 13.81 | C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> P  | 48.21        | 9.44 | 13.81 | —            |
| 29п        | Et             | i-Pr           | Me             | Et             | 84          | 75-78 (0.04)           | 1.0045                       | 1.4375                       | 52.43      | 10.0 | 12.22 | C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> O <sub>3</sub> P | 52.37        | 9.99 | 12.28 | —            |
| 29р        | Ph             | Me             | Me             | Et             | 81          | 107-109 (0.07)         | 1.1073                       | 1.4980                       | 57.19      | 7.58 | 11.38 | C <sub>13</sub> H <sub>25</sub> O <sub>3</sub> P | 57.35        | 7.77 | 11.38 | ***          |

Окончание табл. 3

| 1   | 2   | 3  | 4 | 5  | 6    | 7                | 8      | 9      | 10    | 11   | 12    | 13                                               | 14    | 15   | 16    | 17   |
|-----|-----|----|---|----|------|------------------|--------|--------|-------|------|-------|--------------------------------------------------|-------|------|-------|------|
| 29с | Ph  | Et | H | Et | 98** | —                | 1.1039 | 1.4961 | 57.11 | 7.93 | 11.52 | C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> P | 57.35 | 7.77 | 11.38 | 34.9 |
| 30а | EtO | Et | H | Et | 83   | 92-94<br>(0.04)  | 1.0454 | 1.4290 | 44.57 | 8.43 | 11.28 | C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> P | 44.44 | 8.58 | 11.46 | 23   |
| 30б | MeO | Me | H | Et | 81   | 90-92<br>(0.06)  | 1.0992 | 1.4337 | 39.59 | 8.02 | 12.69 | C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> P  | 39.67 | 7.91 | 12.79 | —    |
| 30в | EtO | Et | H | Bu | 91   | 99-101<br>(0.03) | 1.0177 | 1.4315 | 48.21 | 9.01 | 10.50 | C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P | 48.31 | 9.12 | 10.38 | —    |
| 30г | MeO | Me | H | Bu | 78   | 88-90<br>(0.07)  | 1.0616 | 1.4362 | 44.63 | 8.71 | 11.37 | C <sub>10</sub> H <sub>23</sub> O <sub>3</sub> P | 44.44 | 8.58 | 11.46 | 22.9 |

\* др. 50.5, 50.9, 52.5, 53.1;

\*\*Соединение 29с идентифицировано в сыром виде;

\*\*\* др. 39.0, 39.5, 39.8, 40.5.

Таблица 4

Характеристики спектров ЯМР несимметричных ацеталей с фосфорной функцией в спиртовом фрагменте



| №   | R <sup>1</sup>                                              | R <sup>2</sup>                                            | R <sup>3</sup>               | R <sup>4</sup>               | m,              | Химические сдвиги δ м.д., (J <sub>HH</sub> , J <sub>HC</sub> , J <sub>HD</sub> , J <sub>HC</sub> , J <sub>HD</sub> ) |                                 |                                      |                |                 |                 |                           |                 |                            |      |                                      | δρ<br>м.д. |
|-----|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|----------------|-----------------|-----------------|---------------------------|-----------------|----------------------------|------|--------------------------------------|------------|
|     |                                                             |                                                           |                              |                              |                 | Э-1                                                                                                                  | Э-2                             | Э-3                                  | Э-4            | Э-5             | Э-6             | Э-7                       | Э-8             | Э-9                        | Э-10 |                                      |            |
| 1   | 2                                                           | 3                                                         | 4                            | 5                            | 6               | 7                                                                                                                    | 8                               | 9                                    | 10             | 11              | 12              | 13                        | 14              | 15                         | 16   | 17                                   |            |
| 29а | <sup>7</sup> CH <sub>3</sub>                                | <sup>9</sup> CH <sub>3</sub>                              | <sup>1</sup> H               | <sup>2</sup> CH <sub>3</sub> | <sup>1</sup> H  | перекр.<br>H-5                                                                                                       | 1.24дд<br>1.26дд<br>(7.0, 16.0) | 4.85кв<br>4.72кв<br>(5.0)            | 1.17д<br>(5.0) | 4.13-<br>3.18 м | 0.94-<br>1.50 м | -                         | -               | 3.59д<br>3.58л<br>(10.0)   | -    | 50.51,<br>50.94,<br>52.49,<br>53.06. |            |
| 29г | <sup>8</sup> <sup>7</sup> CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O | <sup>8</sup> <sup>7</sup> CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> | H                            | <sup>2</sup> CH <sub>3</sub> | <sup>13</sup> C | 66.16<br>(167.63)<br>64.72<br>(172.12)                                                                               | 14.79<br>(5.43)                 | 98.90<br>(5.49)<br>96.70<br>(7.5)    | 18.52          | 58.71,<br>58.08 | 16.00           | 60.33,<br>60.10<br>(4.58) | 13.77<br>(6.43) | -                          | -    | 22.0                                 |            |
| 29л | <sup>7</sup> CH <sub>3</sub>                                | <sup>9</sup> CH <sub>3</sub>                              | H                            | H                            | <sup>13</sup> C | 60.31<br>(111.56)                                                                                                    | -                               | 100.77<br>(10.89)                    | 19.94          | 61.54           | 15.74           | 50.93<br>(5.49)           | -               | 12.17<br>(93.75)           | -    | -                                    |            |
| 29о | <sup>10</sup> <sup>9</sup> CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>  | <sup>7</sup> CH <sub>3</sub>                              | <sup>2</sup> CH <sub>3</sub> | <sup>2</sup> CH <sub>3</sub> | <sup>13</sup> C | 76.39<br>(118.75)                                                                                                    | 24.89,<br>23.39<br>(5.5)        | 94.69<br>(7.39)                      | 23.39          | 57.89           | 15.38           | 51.80<br>(5.4)            | -               | 14.51,<br>14.48<br>(96.75) | 5.52 | -                                    |            |
| 29б | <sup>7</sup> CH <sub>3</sub> O                              | <sup>7</sup> CH <sub>3</sub>                              | H                            | <sup>2</sup> CH <sub>3</sub> | <sup>13</sup> C | 68.25<br>(170.85)<br>67.10<br>(180.90)                                                                               | 16.15<br>(10.05)                | 99.65<br>(10.05)<br>101.05<br>(6.03) | 20.90          | 61.40,<br>60.70 | 17.40           | 53.55<br>(14.07)          | -               | -                          | -    | 22.0                                 |            |

\* - J<sub>HC</sub> 115.63, 118.54, 112.50, 115.63 соответственно

Таблица 5

Циклические и функциональнозамещенные фосфорилированные алкилхлорфосфиты  
 $(R^1O)_2P(O)CR^2R^3OPCl_2$

| №<br>соед. | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup>                  | R <sup>3</sup> | Выход,<br>% | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | Найдено, % |      |       |       | Брутто<br>формула                                                             | Вычислено, % |      |       |       |
|------------|----------------|---------------------------------|----------------|-------------|------------------------------|------------------------------|------------|------|-------|-------|-------------------------------------------------------------------------------|--------------|------|-------|-------|
|            |                |                                 |                |             |                              |                              | C          | H    | Cl    | P     |                                                                               | C            | H    | Cl    | P     |
| 1          | 2              | 3                               | 4              | 5           | 6                            | 7                            | 8          | 9    | 10    | 11    | 12                                                                            | 13           | 14   | 15    | 16    |
| 34a        | Me             | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> |                | 98          | 1.3426                       | 1.5055                       | 28.78      | 4.61 | 23.88 | 20.45 | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub>  | 28.50        | 4.78 | 24.03 | 20.99 |
| 34б        | Et             | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> |                | 94          | 1.2228                       | 1.4789                       | 33.59      | 5.39 | 21.78 | 19.06 | C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub>  | 33.45        | 5.61 | 21.95 | 19.17 |
| 34в        | Me             | (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> |                | 96          | 1.3426                       | 1.5055                       | 30.81      | 5.09 | 22.79 | 20.42 | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub>  | 31.08        | 5.22 | 22.94 | 20.04 |
| 34r        | Et             | (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> |                | 97          | 1.2502                       | 1.4965                       | 35.23      | 5.71 | 20.89 | 19.13 | C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> | 35.62        | 5.98 | 21.03 | 18.37 |
| 36a        | Me             | (MeO) <sub>2</sub> P(O)         | Me             | 92          | 1.4447                       | 1.4840                       | 20.07      | 4.28 | 19.41 | 25.82 | C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub> P <sub>3</sub>  | 19.85        | 4.17 | 19.53 | 25.60 |
| 36б        | Et             | (MeO) <sub>2</sub> P(O)         | Me             | 76          | 1.3526                       | 1.4740                       | 24.76      | 5.07 | 17.97 | 24.10 | C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub> P <sub>3</sub>  | 24.57        | 4.90 | 18.13 | 23.78 |
| 36в        | Pr             | (MeO) <sub>2</sub> P(O)         | Me             | 95          | 1.2980                       | 1.4730                       | 28.89      | 5.71 | 17.06 | 22.58 | C <sub>10</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub> P <sub>3</sub> | 28.66        | 5.53 | 16.92 | 22.21 |
| 40a        | Me             | COOMe                           | Me             | 96          | 1.4379                       | –                            | 23.27      | 4.02 | 22.87 | 19.61 | C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub>  | 23.02        | 3.86 | 22.65 | 19.79 |
| 40б        | Me             | COOEt                           | Me             | 97          | 1.3894                       | –                            | 25.59      | 4.18 | 21.48 | 18.74 | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub>  | 25.71        | 4.32 | 21.68 | 18.94 |
| 40в        | Me             | CN                              | Me             | 63*         | 1.4235                       | –                            | 21.53      | 3.38 | 25.60 | 22.03 | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>4</sub> P <sub>2</sub>  | 21.45        | 3.24 | 25.33 | 22.13 |
| 40r        | Et             | COOEt                           | Me             | 97          | 1.2229                       | –                            | 28.01      | 4.58 | 20.61 | 18.01 | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub>  | 28.17        | 4.73 | 20.79 | 18.16 |
| 40d        | Et             | CN                              | Me             | 81**        | 1.3052                       | –                            | 27.44      | 4.18 | 23.19 | 20.31 | C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>4</sub> P <sub>2</sub> | 27.29        | 4.25 | 23.02 | 20.11 |
| 43a        | Et             | CH <sub>2</sub> COOEt           | Me             | 95          | –                            | –                            | 32.69      | 5.28 | 19.09 | 16.70 | C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> | 32.54        | 5.46 | 19.21 | 16.78 |

| 1   | 2  | 3                     | 4  | 5  | 6 | 7      | 8     | 9    | 10    | 11    | 12                                                                             | 13    | 14   | 15    | 16    |
|-----|----|-----------------------|----|----|---|--------|-------|------|-------|-------|--------------------------------------------------------------------------------|-------|------|-------|-------|
| 43г | Me | CH(Cl)COOEt           | Me | 61 | – | –      | 25.69 | 4.22 | 28.09 | 16.61 | C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub>   | 25.59 | 4.03 | 28.32 | 16.50 |
| 52a | Me | CH(OMe)Cl             | Me | 99 | – | 1.4805 | 21.87 | 4.08 | 31.68 | 18.28 | C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>5</sub> P <sub>2</sub>   | 21.61 | 3.93 | 31.89 | 18.58 |
| 52б | Me | CH <sub>2</sub> Br    | Me | 96 | – | 1.5084 | 17.07 | 3.02 | 20.15 | 17.68 | C <sub>3</sub> H <sub>11</sub> BrCl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> | 17.26 | 3.19 | 20.38 | 17.80 |
| 52в | Me | CCl <sub>3</sub>      | H  | 98 | – | –      | 13.28 | 1.78 | 49.27 | 17.03 | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>5</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub>    | 13.41 | 1.97 | 49.47 | 17.29 |
| 63a | Me | PhC(OMe) <sub>2</sub> | H  | 85 | – | 1.5376 | 36.61 | 4.38 | 18.37 | 15.91 | C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub>  | 36.85 | 4.64 | 18.13 | 15.84 |

\* Т кип. = 111-112 °С (0.01 мм.рт.ст);

\*\* Т кип. = 118-119 °С (0.01 мм.рт.ст).

Остальные соединения идентифицированы в сыром виде.

Таблица 6

Фосфорилированные алкилпирокатехинфосфиты



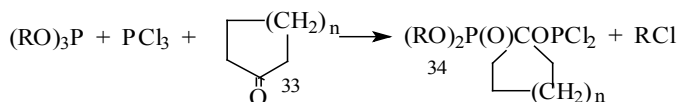
| №<br>соед. | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup>                  | R <sup>3</sup> | Выход,<br>% | Ткип, °С<br>мм.рт.ст | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | Найдено, % |      |       | Брутто<br>формула                                             | Вычислено, % |      |       | бр<br>м.д.    |
|------------|----------------|---------------------------------|----------------|-------------|----------------------|------------------------------|------------------------------|------------|------|-------|---------------------------------------------------------------|--------------|------|-------|---------------|
|            |                |                                 |                |             |                      |                              |                              | C          | H    | P     |                                                               | C            | H    | P     |               |
| 1          | 2              | 3                               | 4              | 5           | 6                    | 7                            | 8                            | 9          | 10   | 11    | 12                                                            | 13           | 14   | 15    | 16            |
| 19a        | Et             | (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> |                | 44          | Тпл.<br>41-42        | –                            | –                            | 51.42      | 6.34 | 16.35 | C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub> | 51.34        | 6.46 | 16.55 | 142.0<br>23.0 |
| 19б        | i-Pr           | (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> |                | 46          | Тпл.<br>79-80        | –                            | –                            | 53.61      | 6.91 | 15.29 | C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub> | 53.74        | 7.01 | 15.42 | 144.0<br>23.0 |
| 19д        | Et             | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> |                | 20          | 144<br>(0.18)        | 1.2697                       | 1.5220                       | 50.17      | 6.28 | 17.30 | C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> | 50.01        | 6.16 | 17.22 | 141.0<br>22.0 |
| 19в        | Et             | Me                              | Me             | 30          | 135-136<br>(0.1)     | 1.2551                       | 1.5080                       | 46.58      | 5.94 | 18.25 | C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> | 46.71        | 6.03 | 18.56 | 140.0<br>23.0 |
| 19г        | i-Pr           | Me                              | Me             | 46          | 128-130<br>(0.05)    | 1.1777                       | 1.4925                       | 49.48      | 6.91 | 16.60 | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> | 49.73        | 6.68 | 17.12 | 139.0<br>23.0 |
| 40e        | Me             | COOEt                           | Me             | 82          | 180-182<br>(0.08)    | –                            | –                            | 42.60      | 4.71 | 16.80 | C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub> | 42.87        | 4.98 | 17.01 | –             |
| 43б        | Et             | CH <sub>2</sub> COOEt           | Me             | 89          | 110*                 | –                            | 1.4925                       | 47.52      | 6.08 | 15.24 | C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub> | 47.30        | 5.95 | 15.25 | –             |

| 1   | 2  | 3                                       | 4  | 5   | 6                 | 7      | 8      | 9     | 10   | 11    | 12                                                            | 13    | 14   | 15    | 16            |
|-----|----|-----------------------------------------|----|-----|-------------------|--------|--------|-------|------|-------|---------------------------------------------------------------|-------|------|-------|---------------|
| 48a | Me | C(OEt)=CH <sub>2</sub>                  | Me | 89* | –                 | –      | 1.5130 | 46.62 | 5.38 | 17.32 | C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub> P <sub>2</sub> | 46.42 | 5.57 | 17.10 | 138.0<br>22.0 |
| 48b | Et | C(OEt)=CH <sub>2</sub>                  | Me | 91* | –                 | –      | 1.5044 | 49.45 | 5.91 | 15.49 | C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>7</sub> P <sub>2</sub> | 49.24 | 6.20 | 15.87 | 138.0<br>22.0 |
| 57a | Et | CH(OMe) <sub>2</sub>                    | Me | 75  | 143-144<br>(0.04) | 1.2371 | 1.4990 | 45.96 | 6.20 | 15.62 | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub> | 45.70 | 6.09 | 15.74 | 139.0<br>18.5 |
| 57b | Et | CH(OEt) <sub>2</sub>                    | Me | 77  | 174-176<br>(0.1)  | 1.1947 | 1.4930 | 48.65 | 6.57 | 14.56 | C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub> | 48.35 | 6.68 | 14.69 | 137.0<br>17.8 |
| 57c | Me | CH <sub>2</sub> CH(OEt) <sub>2</sub>    | Me | 48  | 159-161<br>(0.02) | 1.2439 | 1.5775 | 47.13 | 6.53 | 15.10 | C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub> | 47.07 | 6.42 | 15.17 | 140.0<br>23.0 |
| 57d | Et | CH <sub>2</sub> CH(OEt) <sub>2</sub>    | Me | 66  | 150<br>(0.02)     | 1.1844 | 1.4885 | 49.41 | 6.79 | 14.41 | C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub> | 49.55 | 6.93 | 14.22 | 140.0<br>23.0 |
| 61a | Me | CH <sub>2</sub> OCH(OEt)CH <sub>3</sub> | Me | 45  | 151-152<br>(0.06) | 1.2631 | 1.5042 | 45.77 | 6.17 | 15.69 | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub> | 45.85 | 6.09 | 15.74 | 137.0<br>21.0 |
| 61b | Et | CH <sub>2</sub> OCH(OBu)CH <sub>3</sub> | Me | 69  | 158-160<br>(0.02) | 1.1661 | 1.4890 | 50.39 | 7.01 | 13.88 | C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub> | 50.67 | 7.16 | 13.78 | 140.0<br>20.0 |
| 63b | Me | C(OMe) <sub>2</sub> Ph                  | H  | 87* | –                 | –      | 1.5307 | 50.60 | 5.27 | 14.25 | C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub> | 50.48 | 5.18 | 14.46 | 144.0<br>20.0 |

\* Соединения идентифицированы в сыром виде



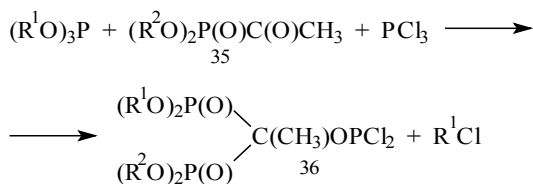
нагревании претерпевают гетероциклизацию с раскрытием фосфорильной группы.



34, n=1, R=Me (a), Et (б); n=2, R=Me (в), Et (г)

Соединения (34) являются бесцветными или светло-желтыми вязкими жидкостями со слабым неприятным запахом. Они дымят на воздухе и хорошо растворяются в органических растворителях. В эту реакцию вместо  $PCl_3$  был введен также пирокатехинхлорфосфит и были получены соединения (19) (табл. 6).

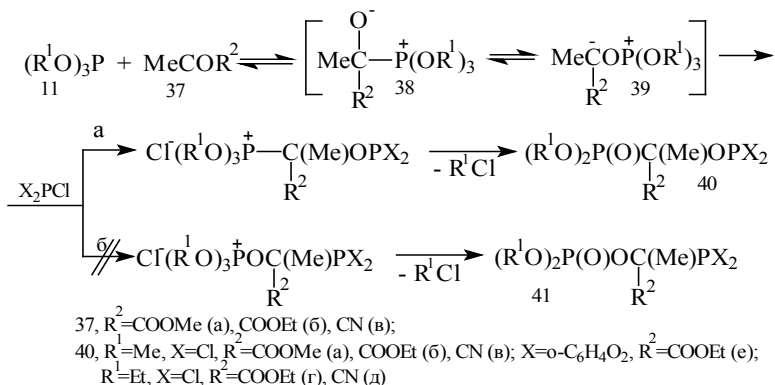
Так как  $\alpha$ -кетофосфонаты (35) являются очень активными карбонильными соединениями [60-64], они также вводились во взаимодействие с триалкилфосфитами в присутствии  $PCl_3$  [65]. Было найдено, что треххлористый фосфор легко взаимодействует со смесью фосфита и  $\alpha$ -кетофосфоната в соотношении 2:1:1. При этом образуются 1,1-дифосфорилированные алкилдихлорфосфиты (36) (табл. 5). Эти соединения представляют собой слабо окрашенные, вязкие, не перегоняющиеся даже в глубоком вакууме жидкости, которые хорошо растворяются во многих органических растворителях.



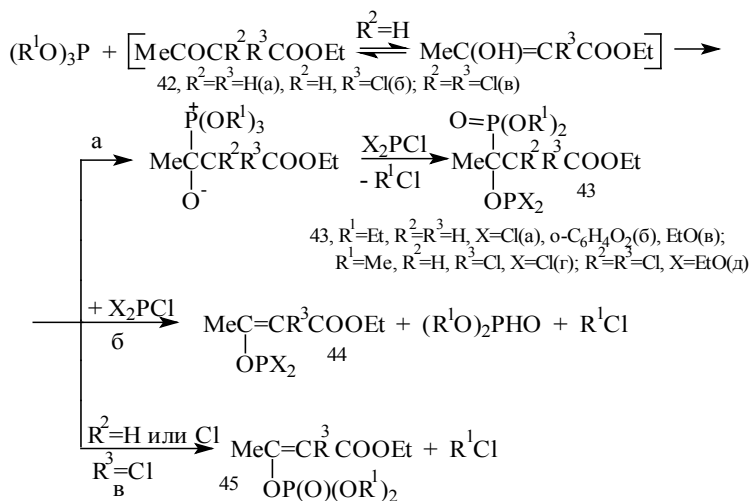
36, R<sup>2</sup>=Me, R<sup>1</sup>=Me(a), Et (б)

Мы использовали также и другие кетоны, содержащие различные функциональные группы, такие как кетальная, ацетальная, сложноэфирная, нитрильная группы или второй кетонный карбонил. Нами было найдено, что при наличии хлорида P(III) (13a) в качестве третьего реагента в системе триалкилфосфит – пировиноградный эфир (37a-б) изомеризация первичного биполярного иона (38) в другой ион (39), предложенная ранее в работе [66], не реализуется.

Треххлористый фосфор (13а) и пирокатехинхлорфосфит (13б) исключительно реагируют с биполярным ионом (38). Продукт реакции (40) (табл.5,6), по данным ЯМР  $^{31}\text{P}$ , содержит фрагмент  $\text{COP(III)}$  (маршрут а), а не  $\text{OCP(III)}$  (соединение 41, маршрут б). Аналогично реагирует нитрил пировиноградной кислоты (37в) [67].



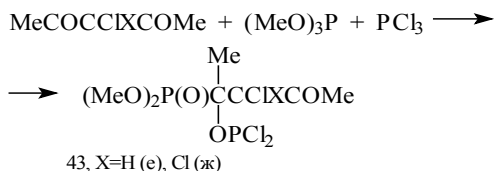
В случае ацетоуксусных эфиров (42) ситуация оказывается более сложной. Во-первых, они более склонны к енолизации, чем соединения (37а), и с енольной формой может реагировать хлорид  $\text{P(III)}$  (маршрут б). Во-вторых, триалкилфосфиты могут взаимодействовать с моно- (42б) и дихлорзамещенными (42в) ацетоуксусными эфирами по схеме реакции Перкова [68] без участия хлорида  $\text{P(III)}$  (маршрут в).



Так как ацетоуксусный эфир (42а) и триалкилфосфит в мягких условиях не взаимодействуют между собой, их предварительно смешивали и к полученной смеси добавляли хлорид Р(III). После выдержки реакционной массы при комнатной температуре и удаления легколетучих продуктов в вакууме снимали спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$ . В спектре обнаруживали лишь резонансные сигналы соответствующие атомам фосфора в соединениях (43), например,  $\delta$  204 и 18 м.д.,  $^3J_{\text{PP}}$  16 Гц (43а,г-д) и  $\delta$  138 и 25 м.д. (43б) [69].

Соединения (44) и (45) в реакционной смеси не были обнаружены, что свидетельствует об отсутствии реализации маршрутов (б-в).

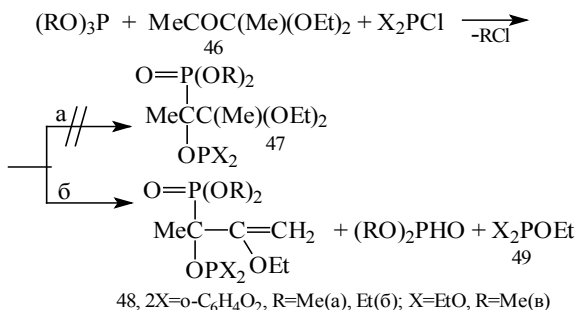
Хлор- (42г) и дихлорацетилацетоны (42д) взаимодействуют с триметилфосфитом в присутствии  $\text{PCl}_3$  аналогично ацетоуксусным эфирам (42а-в), образуя продукты реакции Бирума.



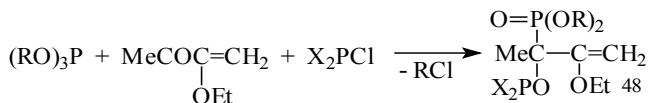
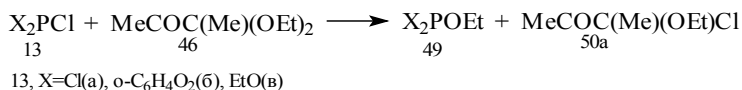
Таким образом, как и в случае эфиров (37а-б) и нитрила пировиноградной кислоты (37в), при взаимодействии незамещенного (42а) и моно- (42б) и дихлорзамещенных (42в) ацетоуксусных эфиров

с хлоридами P(III) в присутствии триалкилфосфитов происходит первоначальное присоединение последних к углероду карбонильной группы с образованием промежуточного биполярного иона типа (1) и последующее его взаимодействие с хлоридом P(III) приводит к 1-фосфорилированным алкилфосфитам (43) (табл. 5,6).

Кетокеталь (46) и кетоацеталь (53) довольно близки по строению. Однако, они реагируют с хлоридами P(III) в присутствии триалкилфосфита совершенно по разному. С кетокеталем (46) реакция идет аномально и ожидаемый по реакции Бирума продукт (47) не образуется (маршрут а) [70].

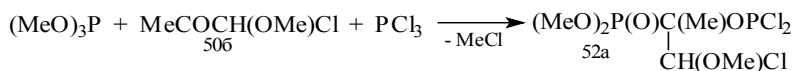


Сначала хлорид P(III) реагирует по кетальной группе. Образуемый кето-α-хлорэфир (50а) под действием исходного триалкилфосфита элиминирует HCl, превращаясь в кетовинилэтиловый эфир (51). Взаимодействие последнего с триалкилфосфитом в присутствии хлорида P(III) приводит к конечному продукту (48).

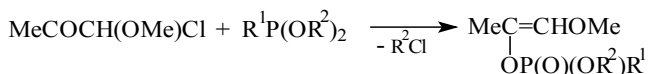


Когда использовался  $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{PCl}$  (136), соответствующий пирокатехинэтилфосфит (49) был идентифицирован по спектрам ЯМР. Диалкилфосфористая кислота была выделена в индивидуальном виде. Образование веществ (48-51) было подтверждено модельными реакциями между соединениями (136) и (46); (50а) и (2); (2), (136) и (51) в условиях общей реакции.

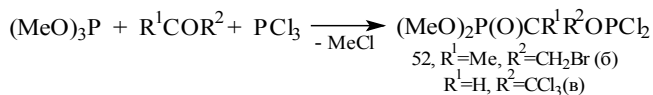
Примечательно, что уа -хлорэфира (50б), в отличие от своего структурного аналога (50а), нет возможности элиминирования  $\text{HCl}$  и он в трехкомпонентной системе реагирует по карбонильной группе, образуя продукт (52а) реакции Бирума.



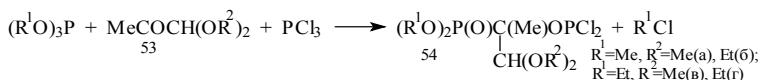
Следует также отметить, что -хлорэфир (50б) в двухкомпонентной системе, т.е. при взаимодействии с фосфитами и фосфонитами образует продукт реакции Перкова.



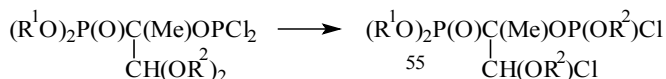
По аналогии с вышеприведенными данными мы нашли, что бромацетон и хлораль, которые с эфирами кислот  $\text{P(III)}$  реагируют исключительно по схеме реакции Перкова, при наличии в системе третьего реагента – треххлористого фосфора, взаимодействуют по схеме реакции Бирума с образованием соединений (52) (табл. 5 и 7) [69].



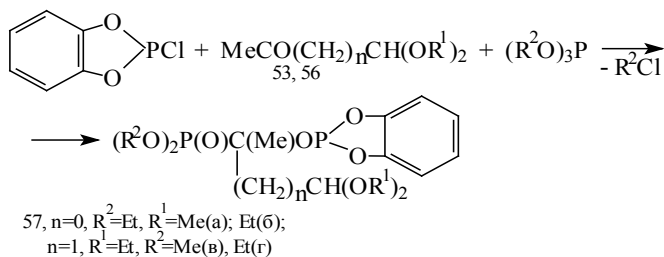
Кетоацеталь (53) реагирует с сохранением ацетальной группы. В трехкомпонентной системе взаимодействие происходит по карбонильной группе по схеме реакции Бирума [71].



Соединения (54) (табл. 7) содержат P(III), подвижные атомы хлора и ацетальную группу, что делает их очень перспективными для синтеза разнообразных полифункциональных ФОС. Было обнаружено, что при стоянии при комнатной температуре происходит их превращение в соединения (55), которые являются новыми типами  $\alpha$ -хлорэфиров в органической химии, содержащими одновременно P(IV) и P(III).



Более подробно изучалось взаимодействие пирокатехинхлорфосфита (136) кетоацетальями, содержащими ацетальную группу  $\alpha$ - и  $\beta$ -положениях (53, n=0) и (56, n=1) [55]. Известно, что в отсутствие третьего реагента хлориды P(III) реагируют с кетоацетальями (53) и (56) исключительно по ацетальной группе [72]. В присутствии триалкилфосфита в качестве активатора карбонильной группы ацетали (53) и (56) взаимодействуют с хлоридом (136), в основном, по карбонильной группе. В качестве основных продуктов реакции получены ацетали совершенно нового типа, содержащие два атома фосфора различной координации в альдегидной части молекулы (57) (табл. 6) [73].



В случае ацеталей (53) выходы соединений (57а-б) высокие и образование побочных продуктов не наблюдается, поскольку ацетальная группа дезактивирована под влиянием карбонильной группы. В ацетальных (56) электроноакцепторное влияние карбонила на ацетальную группу меньше сказывается. Поэтому наблюдается частичное взаимодействие хлорида (136) по ацетальной группе, о чем

Таблица 7

Характеристики спектров ЯМР фосфорилированных акмидилхлорфосфитов  
 $(R^1O)_2P(O)CR^2R^3OPI_2$

| №   | R <sup>1</sup>                                                                            | R <sup>2</sup>  | R <sup>3</sup>                                                                             | m,              | Химические сдвиги       |                    |                                |                                      |                                      |                   |                  |                |               |  | δр<br>м.д. |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-------------------------|--------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------|------------------|----------------|---------------|--|------------|
|     |                                                                                           |                 |                                                                                            |                 | Э-1                     | Э-2                | Э-3                            | Э-4                                  | Э-5                                  | Э-6               | Э-7              | Э-8            |               |  |            |
| 1   | 2                                                                                         | 3               | 4                                                                                          | 5               | 6                       | 7                  | 8                              | 9                                    | 10                                   | 11                | 12               | 13             | 14            |  |            |
| 36a | <sup>3</sup><br>CH <sub>3</sub>                                                           | CH <sub>3</sub> | (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> P(O)                                                      | <sup>1</sup> H  | 1.87 дд<br>(15.0, 15.0) | —                  | 3.83 д<br>(10.5)               | —                                    | —                                    | —                 | —                | —              | 17.0<br>210.0 |  |            |
| 36б | <sup>5</sup> <sup>4</sup><br>CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>                              | CH <sub>3</sub> | <sup>3</sup><br>(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> P(O)                                      | <sup>1</sup> H  | 1.87 дд<br>(15.0, 15.0) | —                  | 3.86 д<br>(10.5)               | 4.83<br>квинтет<br>(7.0, 7.0)        | 1.36 т<br>(7.0)                      | —                 | —                | —              | 17.0<br>210.0 |  |            |
| 36в | <sup>6</sup> <sup>5</sup> <sup>4</sup><br>CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> | (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> P(O)                                                      | <sup>1</sup> H  | 1.90 дд<br>(15.0, 15.0) | —                  | 3.86 д<br>(10.5)               | 4.10<br>квинтет                      | 1.73 м                               | 1.00 т<br>(7.0)   | —                | —              | 17.0<br>208.0 |  |            |
| 40a | <sup>3</sup><br>CH <sub>3</sub>                                                           | CH <sub>3</sub> | <sup>7</sup> <sup>8</sup><br>COOCH <sub>3</sub>                                            | <sup>1</sup> H  | 1.81 д<br>(15.0)        | —                  | 3.88 д<br>(10.5)               | —                                    | —                                    | —                 | —                | 3.83с          | 17.0<br>204.5 |  |            |
| 40д | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>                                                           | CH <sub>3</sub> | <sup>6</sup><br>CN                                                                         | <sup>13</sup> C | 21.80 д (3.4)           | 83.74 д<br>(163.3) | 54.85 д (7.0)<br>54.71 д (7.3) | —                                    | —                                    | —                 | —                | —              | 15.6<br>200.3 |  |            |
| 34г | <sup>5</sup> <sup>4</sup><br>CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>                              |                 | <sup>6</sup><br>(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>                                            | <sup>1</sup> H  | 23.26 д<br>(5.3)        | 72.16 д<br>(174.7) | —                              | 65.66 д<br>(7.2)<br>65.75 д<br>(7.2) | 16.27 д<br>(5.3)<br>16.30 д<br>(5.3) | 114.94 д<br>(5.8) | —                | —              | 21.0<br>209.0 |  |            |
| 43a | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>                                                           | CH <sub>3</sub> | <sup>6</sup> <sup>7</sup> <sup>8</sup><br>CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | <sup>1</sup> H  | 1.40 д (15.0)           | —                  | —                              | 3.7 квинтет<br>(7.5)                 | 0.8 т<br>(7.5)                       | 2.45 м            | перекр.<br>H - 4 | перекр.<br>H-5 | 22.0<br>207.0 |  |            |

| 1   | 2                                            | 3               | 4                                                               | 5                                            | 6                          | 7                  | 8                       | 9                        | 10                     | 11                 | 12                          | 13                        | 14 |
|-----|----------------------------------------------|-----------------|-----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------|--------------------|-------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------|-----------------------------|---------------------------|----|
| 54a | CH <sub>3</sub>                              | CH <sub>3</sub> | <sup>6</sup> CH(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                 | <sup>1</sup> H<br>1,50 д (15,0)              | 1,50 д (15,0)              | —                  | 3,75 д 3,65 д<br>(10,0) | —                        | —                      | 4,50 д<br>(5,0)    | 3,50 с                      | —                         | —  |
|     |                                              |                 |                                                                 | <sup>13</sup> C                              | 14,60 с<br>15,00с          | 84,80 д<br>(170,8) | 52,80 м                 | —                        | —                      | 105,00 д<br>(15,0) | 56,80 м                     | —                         | —  |
| 54б | CH <sub>3</sub>                              | CH <sub>3</sub> | <sup>7</sup> CH(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | <sup>1</sup> H<br>1,60 д<br>(15,0)           | 1,60 д<br>(15,0)           | —                  | 3,73 д 3,87 д<br>(11,0) | —                        | —                      | 4,70 д<br>(5,0)    | перекр<br>H-3               | 1,15 т<br>1,25 т<br>(7,5) | —  |
| 54в | <sup>8</sup> CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> | CH(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                              | <sup>1</sup> H<br>1,57 д (15,0)              | 1,57 д (15,0)              | —                  | —                       | 4,10<br>квинтет<br>(6,3) | 1,25 т<br>(6,3)        | 4,60 д<br>(5,0)    | 3,50 с                      | —                         | —  |
|     |                                              |                 |                                                                 | <sup>13</sup> C                              | 16,00<br>перекр.<br>C-4    | 86,00 д<br>(170,8) | —                       | 64,00 м                  | 16,00<br>перекр<br>C-1 | 105,60 д<br>(10,0) | 58,80 с<br>60,00 с          | —                         | —  |
| 54г | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>              | CH <sub>3</sub> | CH(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>              | <sup>1</sup> H<br>1,62 д (15,0)              | 1,62 д (15,0)              | —                  | —                       | 4,20<br>квинтет<br>(7,5) | 1,25 т<br>(7,5)        | 4,70 д<br>(5,0)    | 3,50 кв<br>3,70 кв<br>(7,5) | 1,07 т<br>(7,5)           | —  |
|     |                                              |                 |                                                                 | <sup>13</sup> C                              | 15,00<br>перекр<br>C-4     | 84,00 д<br>(170,8) | —                       | 64,65 с                  | 16,00<br>перекр<br>C-1 | 101,60 д<br>(10,0) | 61,20 с<br>62,00 с          | 13,00<br>с                | —  |
| 52a | CH <sub>3</sub>                              | CH <sub>3</sub> | <sup>6</sup> CH(OCH <sub>3</sub> )Cl                            | <sup>1</sup> H<br>1,67 д<br>1,68 д<br>(15,0) | 1,67 д<br>1,68 д<br>(15,0) | —                  | 3,75 м                  | —                        | —                      | 5,50-<br>5,85 м    | 3,50 с                      | —                         | —  |



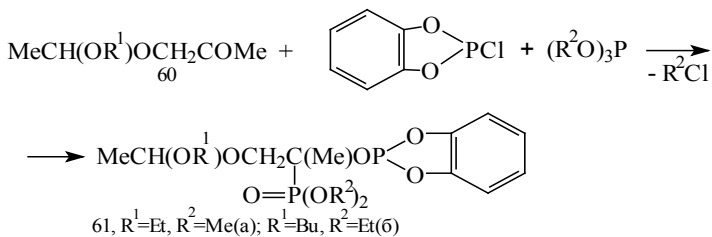
Оконание табл. 7

| 1   | 2               | 3               | 4                                                                                    | 5              | 6                       | 7      | 8                       | 9              | 10 | 11              | 12             | 13              | 14            |
|-----|-----------------|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------|-------------------------|--------|-------------------------|----------------|----|-----------------|----------------|-----------------|---------------|
| 526 | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | <sup>1</sup> CH <sub>2</sub> Br                                                      | <sup>1</sup> H | 1.55 д<br>(15.0)        | —      | 3.55 д<br>(11.3)        | перекр.<br>H-3 | —  | —               | —              | —               | 20.0<br>204.0 |
| 52в | CH <sub>3</sub> | H               | CCl <sub>3</sub>                                                                     | <sup>1</sup> H | —                       | 5.00 м | 3.75 д<br>(7.5)         | —              | —  | —               | —              | —               | 20.0<br>208.0 |
| 52г | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | <sup>6</sup> CH(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )Cl<br><sup>7</sup><br><sup>8</sup> | <sup>1</sup> H | 1.50 д<br>1.55 д (15.0) | —      | 3.40 д<br>3.50 д (12.5) | —              | —  | 5.40-<br>5.70 м | перекр.<br>H-3 | 1.00 τ<br>(7.5) | 12.0<br>206.0 |

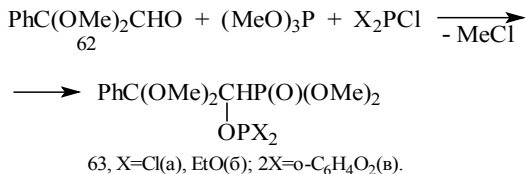
свидетельствует получение с 10% выходом фракции, состоящей из соединений (58) и (59).



В трехкомпонентной реакции использовались также ацетали, содержащие группу C=O в спиртовой части молекулы (60). Взаимодействие протекает исключительно по карбонилу и образуются новые типы ацеталей, имеющих два атома фосфора различной координации в спиртовой части молекулы соединения (61) (табл. 6) [55,73].



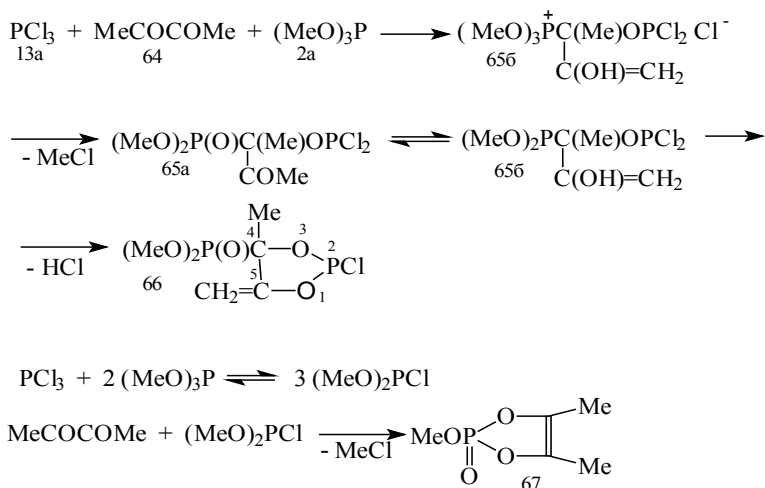
Альдегидокеталь (62) очень легко вступает в трехкомпонентную реакцию с образованием новых типов кеталей, содержащих одновременно Р(IV) и Р(III) (63) (табл. 5,6) [69].



Строение фосфорилированных алкилдихлорфосфитов и алкилпирокатехинфосфитов подтверждено спектрами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$ , характеристики которых представлены в таблицах 7 и 8.

Эфиры кислот Р(III) взаимодействуют с диацетилдом (64) с образованием аддуктов [74], обработка которых протонодонорными реагентами приводит к соединениям с новой связью Р(IV) – О [75]. Мы нашли, что при введении  $\text{PCl}_3$  в качестве третьего реагента происходит образование новой связи Р(IV) – С [76]. В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$

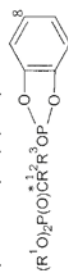
реакционной массы, полученной при 5-7°C, после удаления избытка  $\text{PCl}_3$  в вакууме на холоду; обнаруживаются резонансные сигналы в области слабых полей при  $\delta_{\text{P}}$  205, 170 м.д. и в области сильных полей – при  $\delta_{\text{P}}$  24, 18 и 12 м.д. При стоянии в течение 2 часов при 25°C наблюдали постепенное уменьшение интенсивности сигналов при  $\delta_{\text{P}}$  205 и 24 м.д. Интенсивность резонансного сигнала при  $\delta_{\text{P}}$  12 м.д. практически не изменяется. Важно, что в области спектра  $\delta_{\text{P}}$  5-10 м.д., где обычно проявляется фосфатный атом фосфора, сигналы отсутствуют. Перегонкой реакционной массы в вакууме были выделены два вещества: О,О-диметил-4-метил-5-метил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфоланил-4-фосфат (66) и ранее описанный [74] 4,5-диметил-2-метокси-2-оксо-1,3,2-диоксафосфолан (67).



Резонансные сигналы при  $\delta_{\text{P}}$  205 и 24 м.д. мы отнесли к атомам фосфора продукта (65) реакции Бирума. Енольная форма соединения (65б) циклизуется в 4-фосфорилированный 1,3,2-диоксафосфолан (66), атомы фосфора которого резонируют при  $\delta_{\text{P}}$  170 и 18 м.д.. 1,3,2-Диоксафосфолан образуется при взаимодействии диацетила с диметилхлорфосфитом, который является продуктом диспропорционирования  $\text{PCl}_3$  и триметилфосфита [77-78]. С целью химического подтверждения строения хлорида (66а) из него был получен соответствующий диэтиламид (66б).

Таблица 8

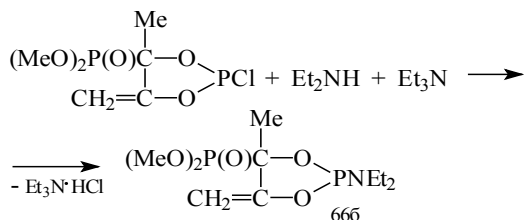
Характеристики спектров ЯМР фосфорилированных алкилпирокатехинфосфатов



| №<br>соед. | R <sup>1</sup>                               | R <sup>2</sup>  | R <sup>3</sup>                                                                                                       | m <sub>s</sub>  | Химические сдвиги δ м.д., <sup>1</sup> J <sub>HП</sub> , <sup>1</sup> J <sub>HP</sub> , Гц |                      |                                                                              |                 |                |                  |                 |                                                      |
|------------|----------------------------------------------|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|------------------------------------------------------------------------------|-----------------|----------------|------------------|-----------------|------------------------------------------------------|
|            |                                              |                 |                                                                                                                      |                 | Э-1                                                                                        | Э-2                  | Э-3                                                                          | Э-4             | Э-5            | Э-6              | Э-7             | Э-8                                                  |
| 1          | 2                                            | 3               | 4                                                                                                                    | 5               | 6                                                                                          | 7                    | 8                                                                            | 9               | 10             | 11               | 12              | 13                                                   |
| 19д        | <sup>4</sup> CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> |                 | <sup>2</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>                                                                         | <sup>1</sup> H  | —                                                                                          | 1.85 м               | 4.15<br>квинтет<br>(7.0, 7.0)                                                | 1.25 т<br>(7.0) | —              | —                | —               | 6.9 м                                                |
| 19б        | <sup>4</sup> CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                                                                                                      | <sup>1</sup> H  | 1.56 д<br>(15.0)                                                                           | —                    | 4.06<br>квинтет<br>(7.0)                                                     | 1.23 т<br>(7.0) | —              | —                | —               | 6.86 м                                               |
| 40е        | <sup>3</sup> CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>3</sub> | <sup>2</sup> COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub><br><sup>5</sup><br><sup>6</sup>                                      | <sup>1</sup> H  | 1.62 д<br>(15.7)                                                                           | —                    | 3.59 д<br>(10.6)<br>3.64 д<br>(11.3)<br>54.15 д<br>(6.9)<br>54.35 д<br>(6.9) | —               | 4.23 м         | 1.27 м           | —               | 6.89 м                                               |
| 43б        | <sup>4</sup> CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> | <sup>7</sup> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub><br><sup>2</sup><br><sup>5</sup><br><sup>6</sup>      | <sup>1</sup> H  | 1.40 д<br>(15.0)                                                                           | —                    | 3.70<br>квинтет<br>(7.5)                                                     | 0.80 т<br>(7.5) | перекр.<br>H-3 | перекр.<br>H-4   | 2.10-<br>2.80 м | —                                                    |
| 48а        | <sup>3</sup> CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>3</sub> | <sup>2</sup> CH=CH <sub>2</sub><br><sup>7</sup><br><sup>5</sup><br><sup>6</sup><br>O—CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | <sup>1</sup> H  | 1.51 д<br>(16.0)                                                                           | —                    | 3.42 д<br>(11.0)<br>53.20 д<br>53.40 д<br>(7.5)                              | —               | перекр.<br>H-3 | 1.05 т.<br>(7.5) | 4.00-<br>4.25 м | 22.0<br>138.0                                        |
|            |                                              |                 |                                                                                                                      | <sup>13</sup> C | 22.57 д<br>(3.5)                                                                           | 169.70 с<br>169.96 с | 60.00 д<br>(7.5)                                                             | 10.00 с         | 57.40 с        | 12.40 с          | 37.00 с         | 142.50 д<br>(7.5)<br>120.00 с<br>108.00 с            |
|            |                                              |                 |                                                                                                                      |                 |                                                                                            |                      |                                                                              |                 |                |                  |                 | 6.75 м.<br>115.50 с<br>122.10 с<br>144.50 д<br>(5.5) |

| 1   | 2                                                  | 3             | 4                                                                                                                          | 5            | 6                      | 7             | 8                             | 9               | 10               | 11                       | 12            | 13                     | 14            |
|-----|----------------------------------------------------|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|------------------------|---------------|-------------------------------|-----------------|------------------|--------------------------|---------------|------------------------|---------------|
| 486 | $\overset{4}{\text{CH}_3}\overset{2}{\text{CH}_2}$ | $\text{CH}_3$ | $\overset{2}{\text{C}}=\overset{7}{\text{CH}_2}\overset{6}{\text{O}}-\overset{5}{\text{CH}_2}\overset{6}{\text{CH}_3}$     | $^1\text{H}$ | 1.69 д<br>(16.0)       | —             | 4.00 м                        | 1.30 т          | 3.70 кв<br>(7.5) | 1.21 т<br>(7.5)          | 4.35 м        | 6.88 м                 | 22.0<br>138.0 |
| 57a | $\overset{4}{\text{CH}_3}\overset{2}{\text{CH}_2}$ | $\text{CH}_3$ | $\overset{2}{\text{CH}}(\overset{5}{\text{OCH}_2})_2$                                                                      | $^1\text{H}$ | 1.61 д<br>(15.0)       | 4.45 д (3.4)  | 4.01 квинтет<br>(7.0, 7.0)    | 1.26 т<br>(7.0) | 3.58,<br>3.54 с  | —                        | —             | 6.96 м                 | 18.5<br>139.0 |
| 57б | $\overset{4}{\text{CH}_3}\overset{3}{\text{CH}_2}$ | $\text{CH}_3$ | $\overset{2}{\text{CH}}(\overset{5}{\text{OCH}_2}\overset{6}{\text{CH}_3})_2$                                              | $^1\text{H}$ | 1.61 д<br>(15.0)       | 4.53 д (3.4)  | 3.76 м                        | 1.23 т<br>(7.0) | 3.76 м           | 1.20 т<br>(7.0)          | —             | 6.96 м                 | 17.8<br>137.0 |
| 57в | $\overset{3}{\text{CH}_3}$                         | $\text{CH}_3$ | $\overset{7}{\text{CH}_2}\overset{2}{\text{CH}}(\overset{5}{\text{OCH}_2}\overset{6}{\text{CH}_3})_2$                      | $^1\text{H}$ | 1.70 дд<br>(1.5, 15.0) | 4.62 т (5.0)  | 3.67 д<br>(10.5)              | —               | 3.43 кв<br>(7.5) | 1.15,<br>1.11 т<br>(7.5) | 2.00 м        | 6.96 м                 | 23.0<br>140.0 |
| 57г | $\overset{2}{\text{CH}_3}\overset{3}{\text{CH}_2}$ | $\text{CH}_3$ | $\overset{7}{\text{CH}_2}\overset{2}{\text{CH}}(\overset{5}{\text{OCH}_2}\overset{6}{\text{CH}_3})_2$                      | $^1\text{H}$ | 1.70 дд<br>(1.5, 15.0) | 4.67 т (5.0)  | 4.10<br>квинтет<br>(7.0, 7.0) | 1.28 т<br>(7.0) | 3.43 кв<br>(7.5) | 1.15,<br>1.11 т<br>(7.5) | 2.00 м        | 6.97 м                 | 23.0<br>140.0 |
| 61a | $\overset{3}{\text{CH}_3}$                         | $\text{CH}_3$ | $\overset{7}{\text{CH}_2}\overset{2}{\text{OCH}}\overset{9}{\text{CH}_2}\overset{1}{\text{OCH}_2}\overset{6}{\text{CH}_3}$ | $^1\text{H}$ | 1.61 дд<br>(1.8, 16.0) | 4.80 кв (5.0) | 4.66 д<br>(10.5)              | —               | 3.66 м           | 1.15 т<br>(7.5)          | перекр<br>H-5 | 7.00 м                 | 21.0<br>137.0 |
|     |                                                    |               |                                                                                                                            |              |                        |               |                               |                 |                  |                          |               | Э-9<br>1.33 д<br>(5.0) |               |

\*  $^{13}\text{C}$  для соединения 40e, 80.17д. (163.2); 43б, 73.0д. (165.0); 48a, 79.2д. (163.4).



Таким образом, в реакции Бирума с участием функциональнoзамещенных карбонильных соединений – α-кетофосфонатов, эфиров и нитрила пировиноградной кислоты, эфиров незамещенной и моно- и дихлорацетоуксусных кислот, -кетоацеталей, α-альдегидокеталей, ацетилацетона, хлораля, бромацетона – реализуется первоначальная атака Р(III) на углерод карбонильной группы и образование бетаина типа (1). Последний ни в одном случае не изомеризуется в биполярный ион типа (5) и О-анионным центром атакует электрофильный атом фосфора в хлориде Р(III). Только в случае α-кетокеталей (кеталей диацетила) реализуется первоначальная атака электронодонорной кетальной группой на электрофильный Р(III) и нуклеофильное замещение атома хлора. Следует также отметить, что в вышеописанных трехкомпонентных реакциях были синтезированы 1-фосфорилированные алкилдихлорфосфиты, содержащие разные функциональные группы, на базе которых можно значительно расширить синтетический потенциал реакции Бирума.

### 3. Новые реакции и синтезы на основе 1-фосфорилированных алкилдихлорфосфитов.

Синтезированные по реакции Бирума 1-фосфорилированные алкилдихлорфосфиты (28) оказались весьма перспективными для обнаружения новых реакций и синтеза новых типов полифункциональных ФОС.

#### 3.1 Нетривиальное поведение алкоксильной группы 1-фосфорилированной при стабилизации квазифосфониевых солей.

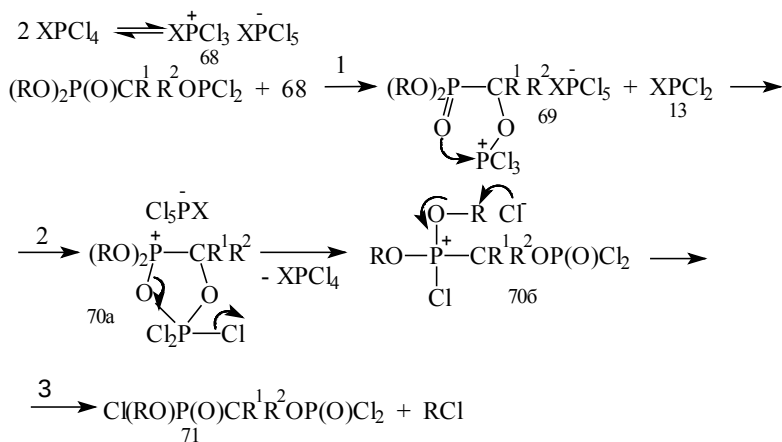
В этом плане прекрасным примером является взаимодействие дихлорфосфитов (28) с пентахлоридом фосфора или фенилтетрахлорфосфораном (68). Из результатов экспериментов следует, что образование тривиального продукта – трихлороксида фосфора совершенно не наблюдается. В конечном продукте (72) дихлорфосфитный атом фосфора сохраняется, трансформируясь в дихлорфосфатный [69,79-82]

Мы считаем, что эта сложная реакция включает три последовательно протекающих процесса:

1. Восстановление веществ (68) в производные Р (III) (13) и образование квазифосфониевой соли. (69);

2. Нетривиальное превращение этой соли с раскрытием фосфорильной группы. Оно включает первоначальную гетероциклизацию и последующее раскрытие гетероцикла (70а) под действием гексахлорфосфатного или финилпентахлорфосфонатного-иона. При этом завершается замена связи Р-О на Р-Cl у Р(IV) и трансформация дихлорфосфитного фрагмента на дихлорфосфатный в исходной структуре (28);

3. Стабилизация новой квазифосфониевой соли (70б) с отщеплением незамещенного алкила.



68, X=Cl(a), Ph(б); 71, R=Me, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H (а), R<sup>2</sup>=Me (б),

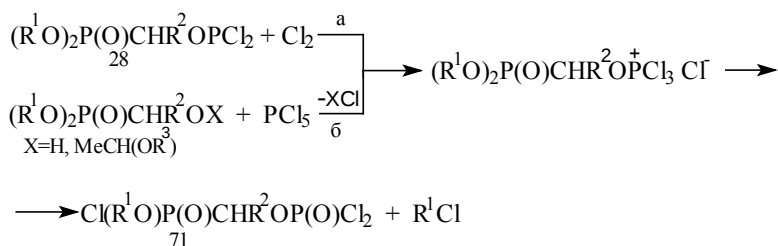
R<sup>1</sup>=Me, R<sup>2</sup>=CH(OMe)<sub>2</sub> (в), R<sup>2</sup>=CH(OMe)Cl (г), R<sup>2</sup>=(MeO)<sub>2</sub>P(O) (з);

R=Et, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H (д), R<sup>2</sup>=Me (е),

R<sup>2</sup>=Me, R<sup>1</sup>=CN (ж).

Общеизвестно, что фосфораны (68) являются активными по отношению к ацеталам и нитрилам [77-78]. Однако в обсуждаемой реакции последнее не затрагивается. Видимо, процесс (1) протекает значительно легче, чем взаимодействие фосфоранов с ацеталами и нитрилами. Найденная нами новая реакция завершается с образованием органических соединений, содержащих два атома Р(IV) (71) (табл. 9 и 10), у которых имеются активные атомы хлора. Кроме того, вещества (71в-ж) содержат такие важные функциональные группы как ацетальная и нитрильная, поэтому соединения (71) имеют широкий синтетический потенциал.

Образование и нетривиальная трансформация квазифосфониевого иона (69) была продемонстрирована нами генерированием его различными способами: реакцией дихлорфосфита (28) с хлором (а) и взаимодействием 1-фосфорилированных спиртов или их ацеталей (б) с пентахлоридом фосфора (68).



Мы считаем, что такое необычное превращение квазифосфониевой соли (28) стало возможным из-за ее некоторых структурных особенностей: благоприятное для взаимодействия расположение электродонорной Р=О группы и электрофильного квазифосфониевого центра, наличие лабильной связи Р-Сl и пространственно загруженной 1-фосфорилированной алкоксильной группы у Р(IV). Стабилизация солей, генерированных из 2-фосфорилированных алкилдихлорфосфитов (31) и алкилдихлорфосфитов, содержащих сложноэфирную группу в положениях 1 и 2 (72), протекает обычным путем – образуется трихлороксид фосфора и соответствующий замещенный алкилхлорид (73а-74) [80].



Таблица 9

## Фосфорилированные алкилхлорфосфаты



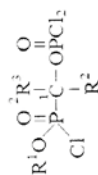
| №<br>соед. | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup>       | R <sup>3</sup> | Выход,<br>% | Т кип.<br>(мм.рт.ст.) | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | n <sub>d</sub> <sup>20</sup> | Найдено, % |      |       | Брутто<br>формула                                                              | Вычислено, % |      |       |
|------------|----------------|----------------------|----------------|-------------|-----------------------|------------------------------|------------------------------|------------|------|-------|--------------------------------------------------------------------------------|--------------|------|-------|
|            |                |                      |                |             |                       |                              |                              | C          | H    | P     |                                                                                | C            | H    | P     |
| 1          | 2              | 3                    | 4              | 5           | 6                     | 7                            | 8                            | 9          | 10   | 11    | 12                                                                             | 13           | 14   | 15    |
| 71a        | Me             | H                    | H              | 60          | 97-98<br>(0.08)       | 1.6318                       | 1.4780                       | 9.07       | 1.87 | 23.56 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub>    | 9.19         | 1.93 | 23.70 |
| 71b        | Me             | Me                   | H              | 77          | 92-94<br>(0.05)       | 1.4599                       | 1.4739                       | 13.07      | 2.38 | 22.43 | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> ** | 13.08        | 2.56 | 22.49 |
| 71d        | Et             | H                    | H              | 61          | 99-100<br>(0.09)      | 1.5500                       | 1.4732                       | 12.87      | 2.67 | 22.50 | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub>    | 13.08        | 2.56 | 22.49 |
| 71e        | Et             | Me                   | H              | 65          | 93-95<br>(0.05)       | 1.4706                       | 1.4685                       | 16.41      | 2.97 | 21.45 | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub>    | 16.60        | 3.13 | 21.40 |
| 71b        | Me             | CH(OMe) <sub>2</sub> | Me             | 87          | 105*<br>(0.05)        | 1.4493                       | 1.4709                       | 20.79      | 3.88 | 17.51 | C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub>   | 20.62        | 3.75 | 17.73 |
| 71r        | Me             | CH(OMe)Cl            | Me             | 48          | 105*<br>(0.05)        | —                            | 1.4730                       | 17.09      | 3.01 | 17.63 | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>5</sub> P <sub>2</sub>   | 16.97        | 2.85 | 17.50 |
|            | Et             | CN                   | Me             | 66          | 120-121<br>(0.05)     | 1.4843                       | —                            | 19.23      | 2.70 | 19.61 | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>4</sub> P <sub>2</sub>   | 19.10        | 2.56 | 19.70 |

\* В графе Т кип. указана температура нагрева спирала при молекулярной разгонке.

\*\* Найдено, %: Cl = 38.42. Вычислено, %: Cl = 38.62

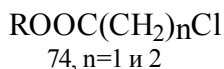
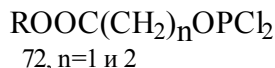
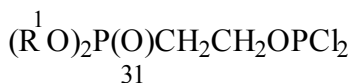
Таблица 10

Характеристики спектров ЯМР фосфорилированных алкилдиалкофосфатов

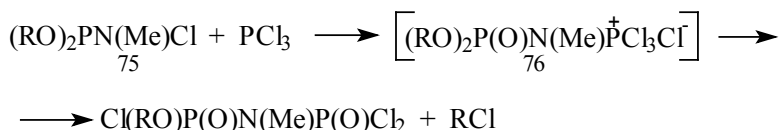


| №   | R <sup>1</sup>                  | R <sup>2</sup>                                    | R <sup>3</sup>  | m,              | Химические сдвиги               |                         |                         |                                                                                        |        |                            | δ <sub>p</sub> (J <sub>pp</sub> ) |
|-----|---------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------|-----------------|---------------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|--------|----------------------------|-----------------------------------|
|     |                                 |                                                   |                 |                 | Э-1                             | Э-2                     | Э-3                     | δ м.д.,<br>J <sub>HH</sub> , J <sub>HH'</sub> , J <sub>HH''</sub> , J <sub>HH'''</sub> | Э-5    |                            |                                   |
| 1   | 2                               | 3                                                 | 4               | 5               | 6                               | 7                       | 8                       | 9                                                                                      | 10     | 11                         |                                   |
| 71б | <sup>3</sup> CH <sub>3</sub>    | H                                                 | CH <sub>3</sub> | <sup>1</sup> H  | 5.33 center<br>(6.5, 6.5, 13.0) | 1.76 дд<br>(6.5, 21.0)  | 3.98 д<br>(13.0)        | —                                                                                      | —      | 31.36, 30.63<br>5.0 (33.0) |                                   |
| 71в | CH <sub>3</sub>                 | <sup>4</sup> CH(OMe) <sub>2</sub><br><sup>5</sup> | CH <sub>3</sub> | <sup>1</sup> H  | —                               | 3.80 д 3.90 д<br>(20.0) | 3.85 д 3.95 д<br>(15.0) | 4.80 д<br>(10.0)                                                                       | 3.60 с | 0.0, 34.0<br>(33.0)        |                                   |
| 71г | CH <sub>3</sub>                 | CH(OMe)Cl                                         | CH <sub>3</sub> | <sup>1</sup> H  | —                               | 1.70 д 1.75 д<br>(17.5) | 3.70 д<br>(12.5)        | 5.40-5.90 м                                                                            | 3.40 с | 0.0, 32.0<br>(32.0)        |                                   |
| 71д | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> | H                                                 | H               | <sup>13</sup> C | 65.63<br>(154.7, 10.1)          | —                       | 64.65<br>(8.2)          | 14.68<br>(6.41)                                                                        | —      | 8.2, 28.0                  |                                   |

| 1   | 2                                               | 3                                     | 4               | 5               | 6                              | 7                       | 8                          | 9               | 10 | 11                                        |
|-----|-------------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------|-----------------|--------------------------------|-------------------------|----------------------------|-----------------|----|-------------------------------------------|
| 71e | <sup>4</sup><br>CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> | H                                     | CH <sub>3</sub> | <sup>1</sup> H  | 5.21 дд кв<br>(6.5, 6.5, 13.0) | 1.80 дд<br>(6.5, 21.0)  | 4.01 квинтет<br>(7.0, 7.0) | 1.12 г<br>(7.0) | —  | 31.35, 30.63, 5.0<br>(33.0)               |
| 71ж | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>                 | <sup>5</sup><br>CN                    | CH <sub>3</sub> | <sup>13</sup> C | 76.43, 75.64<br>(155.4, 10.96) | 14.93                   | 64.65                      | 14.77           |    |                                           |
| 71з | CH <sub>3</sub>                                 | (CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> P(O) | CH <sub>3</sub> | <sup>1</sup> H  | —                              | 2.16 дд<br>(14.0, 15.0) | 3.90 д<br>(11.0)           | —               | —  | 22.48 д 24.0 д<br>6.19 д 6.12 д<br>(44.6) |



Ранее было обнаружено превращение солей с N-P<sup>+</sup> фрагментом (76), полученных взаимодействием амидофосфата (75) с PCl<sub>3</sub>, через раскрытие фосфорильной группы [83-84]. Такое течение реакции было подтверждено с помощью изотопной метки <sup>18</sup>O и получило название фосфоран-фосфатной перегруппировки [84].

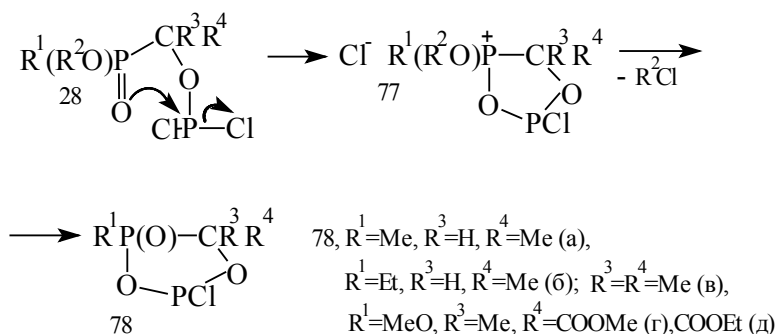


### 3.2 Гетероциклизация алкилдихлорфосфитов.

### фосфорилированных

Другим замечательным свойством 1-фосфорилированных алкилдихлорфосфитов (28) является их способность к термической циклизации в новые гетероциклы с двумя атомами фосфора разной координации – 1,3,2,4-диксадифосфоланы (78) (табл. 11) [67,81,85-86].

Очевидно, она происходит благодаря созданию благоприятной стерической ситуации, когда нуклеофильная фосфорильная группа приближена к электрофильному дихлорфосфитному фрагменту так, что они могут вступить в химическое взаимодействие с раскрытием фосфорильной группы.

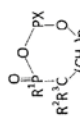


Промежуточная квазифосфовая соль (77) трансформируется в гетероцикл (78) с отщеплением незамещенного алкила  $\text{R}^2$ . Термическая устойчивость соединений (28) и их способность к гетероциклизации зависит от природы заместителей у  $\text{P(IV)}$  и углеродного атома положения 1 [69,82]. В случае двух алкоксильных групп у  $\text{P(IV)}$  ( $\text{R}^1=\text{R}^2\text{O}$ ) и  $\text{R}^3=\text{R}^4=\text{H}$ ,  $\text{Me}$  вещества (28) вполне устойчивы и получают в индивидуальном виде перегонкой в вакууме. Лишь когда  $\text{R}^3=\text{Me}$ ,  $\text{R}^4=\text{COOMe}$  и  $\text{R}^1=\text{MeO}$ , происходит гетероциклизация. Замена одной алкоксильной группы алкильной ( $\text{R}^1=\text{alk}$ ) снижает их устойчивость. Если  $\text{R}^3=\text{R}^4=\text{H}$ , то отщепляется  $\text{HCl}$  за счет атомов водорода при углероде в положении 1 и происходит осмоление реакционной массы.

Если  $\text{R}^3=\text{H, Me}$  и  $\text{R}^4=\text{Me}$ , то соединения претерпевают циклизацию в ходе вакуумной перегонки. Когда  $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^4=\text{Me}$ , процесс циклизации завершается при первой перегонке реакционной массы, а в случае  $\text{R}^3=\text{H, R}^2=\text{R}^4=\text{Me}$  для полной циклизации требуется трехкратная перегонка в вакууме. При увеличении объема заместителя  $\text{R}^2$ , то есть при замене  $\text{Me}$  на  $\text{Et}$  или  $i\text{-Pr}$ , увеличивается число перегонки для получения чистого продукта (78).

1-Фосфорилированные циклоалкилдихлорфосфиты(34) так же оказались термолабильными. При перегонке в вакууме они постепенно претерпевали гетероциклизацию с отщеплением галоидного алкила. После трехкратной перегонки в индивидуальном виде был выделен 4-метокси-4-оксо-2-хлорспиро[4.5]-1,3,2,4-диоксадифосфадекан (79б) (табл. 11). Из-за малой устойчивости спиро[4,4]-1,3,2,4-диоксадифосфанона (79а) его в чистом виде не удалось получить [55,59].

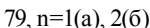
Таблица 11

2-X-4-R<sup>1</sup>-4-оксо-5,5-R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>-1,3,2,4-диоксафосфаланы и дифосфоринаны

| №<br>соед. | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup>                  | R <sup>3</sup> | X   | Выход,<br>% | Ткип, °C<br>мм.рт.ст | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | Найдено, % |      |       | Брутто<br>формула                                              | Вычислено, % |      |       |
|------------|----------------|---------------------------------|----------------|-----|-------------|----------------------|------------------------------|------------------------------|------------|------|-------|----------------------------------------------------------------|--------------|------|-------|
|            |                |                                 |                |     |             |                      |                              |                              | C          | H    | P     |                                                                | C            | H    | P     |
| 1          | 2              | 3                               | 4              | 5   | 6           | 7                    | 8                            | 9                            | 10         | 11   | 12    | 13                                                             | 14           | 15   | 16    |
| 78a        | Me             | H                               | Me             | Cl  | 76          | 70-72<br>(0.07)      | 1.4577                       | 1.5106                       | 19.31      | 3.66 | 32.62 | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ClO <sub>4</sub> P <sub>2</sub>  | 19.12        | 3.74 | 32.86 |
| 78б        | Et             | H                               | Me             | Cl  | 78          | 75-55<br>(0.07)      | 1.3781                       | 1.5021                       | 23.59      | 4.62 | 30.51 | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ClO <sub>4</sub> P <sub>2</sub>  | 23.72        | 4.48 | 30.59 |
| 78в        | Et             | Me                              | Me             | Cl  | 50          | 84-85<br>(0.07)      | —                            | —                            | 27.85      | 5.12 | 28.19 | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ClO <sub>4</sub> P <sub>2</sub> | 27.75        | 5.07 | 28.33 |
| 78r        | MeO            | Me                              | COOMe          | Cl  | 61          | 104-105<br>(0.01)    | 1.4730                       | —                            | 22.82      | 3.49 | 23.35 | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ClO <sub>4</sub> P <sub>2</sub>  | 22.80        | 3.39 | 23.60 |
| 78д        | MeO            | Me                              | COOEt          | Cl  | 62          | 114-115<br>(0.06)    | 1.4750                       | —                            | 25.90      | 4.17 | 22.50 | C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ClO <sub>6</sub> P <sub>2</sub> | 26.06        | 4.01 | 22.42 |
| 79б        | MeO            | (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> |                | Cl  | 24          | 122 (0.08)           | 1.3506                       | 1.5125                       | —          | —    | 22.65 | C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> ClO <sub>4</sub> P <sub>2</sub> | —            | —    | 22.96 |
| 84         | MeO            | H                               | H              | Cl  | 47          | 104-106<br>(0.1)     | —                            | Тпл. 50-52°С                 | 17.31      | 3.61 | 29.91 | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -ClO <sub>4</sub> P <sub>2</sub> | 17.62        | 3.45 | 30.29 |
| 85a        | Et             | H                               | Me             | OMe | 64          | 74-76<br>(0.06)      | 1.2629                       | 1.4734                       | 30.27      | 5.90 | 31.03 | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub>   | 30.32        | 6.11 | 31.27 |

| 1    | 2   | 3                               | 4     | 5                                 | 6  | 7                 | 8      | 9      | 10    | 11   | 12    | 13                                                            | 14    | 15   | 16    |
|------|-----|---------------------------------|-------|-----------------------------------|----|-------------------|--------|--------|-------|------|-------|---------------------------------------------------------------|-------|------|-------|
| 85б  | Et  | H                               | Me    | OEt                               | 67 | 76-78<br>(0.06)   | 1.2029 | 1.4660 | 28.43 | 6.86 | 29.41 | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub>  | 28.31 | 6.65 | 29.20 |
| 85в  | Et  | H                               | Me    | N(Et) <sub>2</sub>                | 79 | 88-90<br>(0.04)   | 1.1342 | 1.4832 | 39.98 | 8.21 | 25.81 | C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub> P <sub>2</sub> | 40.17 | 8.01 | 25.90 |
| 85г  | Et  | H                               | Me    | (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> N | 70 | 121-123<br>(0.04) | 1.1873 | 1.5060 | 43.17 | 7.49 | 24.62 | C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub> P <sub>2</sub> | 43.03 | 7.62 | 24.66 |
| 85д  | Et  | Me                              | Me    | OMe                               | 69 | 69-70<br>(0.05)   | 1.2095 | 1.4697 | 28.53 | 6.71 | 29.25 | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub>  | 28.31 | 6.65 | 29.20 |
| 85е  | MeO | (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> |       | OEt                               | 40 | 108-109<br>(0.09) | 1.2156 | 1.4760 | —     | —    | 23.27 | C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> P <sub>2</sub>  | —     | —    | 23.09 |
| 85ж  | MeO | Me                              | COOEt | OMe                               | 74 | 106-107<br>(0.01) | 1.2910 | —      | 30.96 | 5.24 | 22.30 | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub> P <sub>2</sub>  | 30.90 | 5.14 | 22.80 |
| 85з  | MeO | Me                              | COOEt | NMe <sub>2</sub>                  | 75 | 121-122<br>(0.01) | 1.2256 | —      | 33.64 | 6.10 | 21.59 | C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>6</sub> P <sub>2</sub> | 33.60 | 5.99 | 21.72 |
| 85и  | MeO | Me                              | COOMe | Net <sub>2</sub>                  | 34 | 130-131<br>(0.01) | 1.2426 | —      | 36.01 | 6.25 | 20.58 | C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>6</sub> P <sub>2</sub> | 36.13 | 6.40 | 20.70 |
| 85к* | MeO | H                               | H     | OEt                               | 55 | 105-106<br>(0.05) | 1.2902 | 1.4632 | 27.91 | 5.71 | 28.30 | C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> O <sub>5</sub> P <sub>2</sub>  | 28.05 | 5.65 | 28.03 |
| 85л* | MeO | H                               | H     | NEt <sub>2</sub>                  | 53 | 113-114<br>(0.09) | 1.2076 | 1.4807 | 34.88 | 7.15 | 25.63 | C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>4</sub> P <sub>2</sub> | 34.86 | 7.10 | 25.69 |

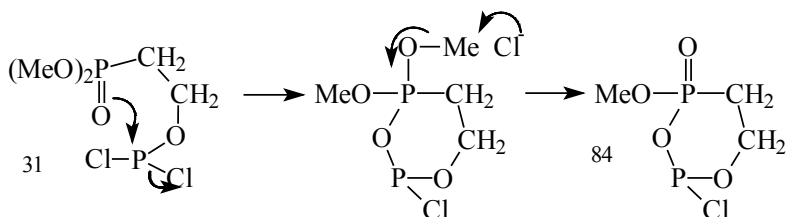
\* n = 1, остальные n = 0



47



Аналогичная вышеописанным гетероциклизация была обнаружена и у 2-О,О-диметилфосфорилэтилдихлорфосфита (31). Образуется новый в органической химии шестичленный гетероцикл с двумя атомами фосфора различной координации – 4- метокси-4-оксо-2-хлор-1,3,2,4-диоксадифосфоринан (84) (табл. 11) [90].



Структура новых гетероциклических соединений (78-79 и 84) подтверждалась не только элементарным анализом, спектрами ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, и <sup>31</sup>P (табл. 12,13), но и химическими методами. Так как хлориды Р(III) являются хорошими электрофилами [90], вещества вводились во взаимодействие с такими нуклеофилами как спирты, вторичные амины и ацетали. Нас интересовали также прочность 1,3,2,4-диоксадифосфоланового и дифосфоринанового циклов и донорно-акцепторные свойства Р(III). Было найдено, что все хлориды легко реагируют со спиртами в присутствии триэтиламина, диалкиламинами.

Если температура реакционной массы во время смешения реагентов и удаления соли амина не превышает -10 ÷ -5 °С, то раскрытие гетероциклов не происходит и получают соответствующие эфиры (85а-б, д-ж) и амиды (85в-г, з) (табл. 11). При более высоких температурах образуется значительное количество высококипящего продукта, возможно за счет раскрытия гетероцикла под действием кислых примесей. Соединения (78-79) и (84) реагируют в мягких условиях и с ацетальными уксусного альдегида. Оказалось, что исходные хлориды и эфиры (85а-б, д-ж) в противоположность диалкилхлор- [91-92] и триалкилфосфитам [90] не взаимодействуют с образующимся в ходе реакции -хлорэфиром (86). Таким образом нуклеофильные свойства у

Р(III) в 1,3,2,4-диоксадифосфолановом и дифосфоринановом циклах понижены, что, видимо, можно объяснить увеличением s-характера неподеленной электронной пары Р(III) под влиянием электроноакцепторной фосфорильной группы.

Таблица 12

Характеристики спектров ЯМР 2-Х-4- $R^1$ -4-оксо-5,5- $R^2R^3$ -1,3,2,4-диоксифосфоранов

| №   | $R^1$               | $R^2$    | $R^3$        | X  | $m_s$ | Химические сдвиги                                                               |                                                |                                                             |                                                |                                                   |                                                |                                                | $\delta\rho$ , ( $^{\circ}$ pp)                                                    |
|-----|---------------------|----------|--------------|----|-------|---------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
|     |                     |          |              |    |       | $\delta$ м.д., $^{\circ}$ J <sub>PP</sub> , Гц                                  | $\delta$ м.д., $^{\circ}$ J <sub>PP</sub> , Гц | $\delta$ м.д., $^{\circ}$ J <sub>PP</sub> , Гц              | $\delta$ м.д., $^{\circ}$ J <sub>PP</sub> , Гц | $\delta$ м.д., $^{\circ}$ J <sub>PP</sub> , Гц    | $\delta$ м.д., $^{\circ}$ J <sub>PP</sub> , Гц | $\delta$ м.д., $^{\circ}$ J <sub>PP</sub> , Гц |                                                                                    |
| 1   | 2                   | 3        | 4            | 5  | 6     | 7                                                                               | 8                                              | 9                                                           | 10                                             | 11                                                | 12                                             | 13                                             |                                                                                    |
| 78a | $^5CH_3$            | $^2CH_3$ | H            | Cl | $^1H$ | 4,46 кв дд<br>(6,7, 13,4,<br>2,7)                                               | 1,63 дд(6,7,15,0)                              | —                                                           | —                                              | 1,96 д<br>(15,0)                                  | —                                              | —                                              | —                                                                                  |
| 78б | $^6CH_3$ , $^5CH_3$ | $^2CH_3$ | H            | Cl | $^1H$ | 71,96, 72,30<br>(80,57,5,5)                                                     | 15,75 (3,66)                                   | —                                                           | —                                              | 17,02<br>(87,5)                                   | 1,25 дт<br>(7,5,20,0)                          | —                                              | —                                                                                  |
| 78г | $^5CH_3O$           | $^2CH_3$ | $^3COOCH_3$  | Cl | $^1H$ | —                                                                               | 1,55 д, 1,62 д<br>1,70 д(15,2, 15,2,<br>16,2)  | —                                                           | 3,56 с                                         | 3,59,<br>3,69,<br>3,78 д<br>(13,0,<br>11,9, 11,6) | —                                              | —                                              | —                                                                                  |
| 79б | $^5CH_3O$           | $^2CH_3$ | $^2(CH_2)_5$ | Cl | $^1H$ | 73,63 дд<br>(82,5, 6,3)<br>74,25 дд<br>(131,6, 6,5)<br>75,37 дд<br>(128,9, 5,9) | 20,68, 21,91,<br>23,05 с.                      | 166,68 д<br>(5,1)<br>166,87 д<br>(5,5)<br>167,27 д<br>(5,1) | 53,04,<br>53,14,<br>53,25<br>с                 | 3,92 д<br>(11,0)                                  | —                                              | —                                              | 26,46, 27,16<br>27,89 д<br>162,74,<br>160,16,<br>158,15 д<br>(50,1,<br>48,9, 52,8) |

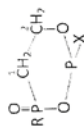
Продолжение табл. 12

| 1   | 2                                                         | 3                            | 4                                                               | 5                                                                                  | 6               | 7                                                                    | 8                                           | 9                                                    | 10                       | 11                                            | 12                           | 13                                                                                                    |
|-----|-----------------------------------------------------------|------------------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 85б | <sup>6</sup> CH <sub>3</sub> <sup>5</sup> CH <sub>2</sub> | <sup>2</sup> CH <sub>3</sub> | H                                                               | <sup>3</sup> <sub>4</sub><br>OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                      | <sup>13</sup> C | 69,70<br>(81,2,6,3)<br>68,58<br>(81,2,6,3)<br>67,98<br>(77,4,6,3)    | 15,93 (6,3)                                 | 60,90 (6,3)<br>60,23 (6,3)                           | 71,01<br>(7,2)           | 22,21<br>(90,0)<br>19,45<br>(90,85)           | 6,1 (4,5)<br>6,3 (4,5)       | —                                                                                                     |
| 85в | <sup>6</sup> CH <sub>3</sub> <sup>5</sup> CH <sub>2</sub> | <sup>2</sup> CH <sub>3</sub> | H                                                               | <sup>3</sup> <sub>4</sub><br>N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>      | <sup>13</sup> C | 70,91<br>(83,01,7,03)<br>69,88<br>(83,0,7,0)<br>68,50<br>(78,4,2,7)  | 15,42 (5,4)                                 | 39,33 (22,9)<br>38,90<br>(23,51)<br>38,48<br>(22,31) | 16,57                    | 22,89<br>(88,0)<br>19,61<br>(93,67)           | 6,80<br>(7,2)                | —                                                                                                     |
| 85г | <sup>6</sup> CH <sub>3</sub> <sup>5</sup> CH <sub>2</sub> | <sup>2</sup> CH <sub>3</sub> | H                                                               |  | <sup>13</sup> C | 71,64 (78,39,<br>6,43)<br>69,08 (74,77,<br>2,6) 72,77<br>(92,46,4,0) | 17,14                                       | 45,71 (19,90)<br>45,23 (18,0)                        | 28,43                    | 22,42<br>(91,86)<br>20,26<br>(94,47)          | 7,38<br>(7,2)                | —                                                                                                     |
| 85е | <sup>5</sup> CH <sub>3</sub> O                            | <sup>2</sup> CH <sub>3</sub> | (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>                                 | <sup>3</sup> <sub>4</sub><br>OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                      | <sup>1</sup> H  | —                                                                    | 2,06 м                                      | 4,33<br>квинтет<br>(7,0,7,0)                         | 1,60,<br>1,66 т<br>(7,0) | 4,2 д<br>(11,0)                               | —                            | 29,2, 31,0,<br>130,2, 132,0<br>(38,8)                                                                 |
| 85ж | <sup>5</sup> CH <sub>3</sub> O                            | <sup>2</sup> CH <sub>3</sub> | <sup>4</sup> <sub>5</sub><br>COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | <sup>3</sup> <sub>4</sub><br>OCH <sub>3</sub>                                      | <sup>1</sup> H  | —                                                                    | 1,61, 1,65,<br>1,68 д (16,5,<br>16,5, 16,5) | 3,20-3,90 м                                          | 4,10<br>кв<br>(7,0)      | перекр.<br>H-3                                | 1,20 т<br>(7,0)              | 25,09, 25,29,<br>25,76, 25,83,<br>126,58,<br>121,97,<br>127,95, 122,60<br>(41,7, 43,7,<br>43,3, 49,1) |
| 85з | <sup>5</sup> CH <sub>3</sub> O                            | <sup>2</sup> CH <sub>3</sub> | <sup>4</sup> <sub>5</sub><br>COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | <sup>3</sup> <sub>4</sub><br>N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                      | <sup>1</sup> H  | —                                                                    | 1,42, 1,46, 1,50 д<br>(15,0, 15,0, 15,0)    | 2,27-2,32,<br>2,35 д<br>(8,8-8,8,8)                  | 4,40<br>кв<br>(7,0)      | 3,25-3,27,<br>3,33 д<br>(12,3, 12,3,<br>12,3) | 1,07,<br>1,09 т<br>(7,0,7,0) | 20,23, 21,13,<br>22,87, 23,35,<br>145,6, 144,4,<br>143,3, 141,9<br>(34,5, 30,7,<br>30,7,33,0,37,0)    |

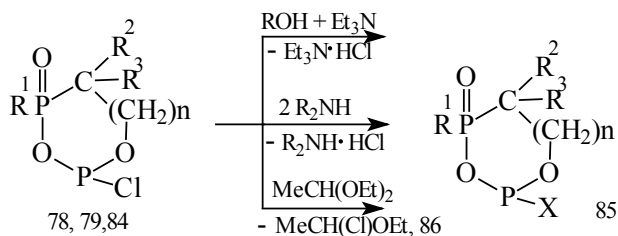
Окончание табл. 12

| 1   | 2                            | 3                            | 4 | 5                                                | 6               | 7                                                                   | 8                     | 9                                                        | 10              | 11                                                 | 12 | 13 |
|-----|------------------------------|------------------------------|---|--------------------------------------------------|-----------------|---------------------------------------------------------------------|-----------------------|----------------------------------------------------------|-----------------|----------------------------------------------------|----|----|
| 85M | <sup>5</sup> CH <sub>3</sub> | <sup>2</sup> CH <sub>3</sub> | H | N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | <sup>1</sup> H  | 4.86 кв.дл.<br>(7.0,7.0,3.0)                                        | 1.81 дд<br>(7.0,15.0) | 4.00 м                                                   | 1.10 т<br>(7.0) | 1.35<br>(13.0)                                     | —  | —  |
|     |                              |                              |   |                                                  | <sup>13</sup> C | 68.91<br>(82.0,7.64)<br>68.04<br>(83.6,6.4)<br>67.42<br>(84.4,2.83) | 11.76 (5.4)           | 35.72<br>(21.51)<br>35.43<br>(21.51)<br>35.17<br>(21.71) | 12.20           | 8.1 (81.2)<br>10.19<br>(80.44)<br>10.69<br>(85.22) | —  | —  |

Характеристики спектров ЯМР 2-Х-4-Р-4-оксидоксифосфоринанов



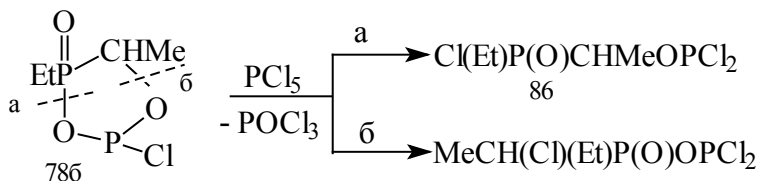
| №   | R                              | X                                                                             | m,             | Химические сдвиги |                |                                                    |                          |                                                 | δр (pp, Гц)                                |
|-----|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|----------------|-------------------|----------------|----------------------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------|
|     |                                |                                                                               |                | Э-1               | Э-2            | Э-3                                                | δ м.д.,<br>Э-4           | Э-5                                             |                                            |
| 1   | 2                              | 3                                                                             | 4              | 5                 | 6              | 7                                                  | 8                        | 9                                               | 10                                         |
| 84  | <sup>5</sup> CH <sub>3</sub> O | Cl                                                                            | <sup>1</sup> H | 2.33 м            | 4.63 м         | —                                                  | —                        | 3.83 д (11.0)                                   | 8.0, 154.0 (42.8)                          |
| 85к | <sup>5</sup> CH <sub>3</sub> O | <sup>3</sup> <sub>4</sub><br>OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                 | <sup>1</sup> H | 2.17 м            | 4.50 м         | 4.05 д кв<br>(7.0, 8.3)<br>3.92 д кв<br>(7.0, 9.4) | 1.28,<br>1.31 т<br>(7.0) | 3.75 д (11.3)<br>3.72 д (11.5)<br>3.69 д (10.8) | 8.0, 11.5,<br>132.5, 131.0<br>(40.8, 30.6) |
| 85п | <sup>5</sup> CH <sub>3</sub> O | <sup>3</sup> <sub>3</sub><br>N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | <sup>1</sup> H | 2.00 м            | 3.50-4.43<br>м | 3.08, 3.20 кв<br>(7.0)                             | 1.07 т<br>(7.0)          | 3.63 д (11.0)                                   | 20.0, 149.0<br>(32.6)                      |



85,  $n=0$ ,  $\text{R}^1=\text{Et}$ ,  $\text{R}^2=\text{H}$ ,  $\text{R}^3=\text{Me}$ ,  $\text{X}=\text{OMe}(\text{a})$ ,  
 $\text{OEt}(\text{б})$ ,  $\text{NEt}_2(\text{в})$ ,  $\text{N}(\text{CH}_2)_5(\text{г})$ ;  
 $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{Me}$ ,  $\text{X}=\text{OMe}(\text{д})$ ;  
 $\text{R}^1=\text{MeO}$ ,  $\text{R}^2=\text{Me}$ ,  $\text{R}^3=\text{COOEt}$ ,  $\text{X}=\text{OMe}(\text{е})$ ,  
 $\text{NMe}_2(\text{ж})$ ,  $\text{R}^3=\text{COOMe}$ ,  $\text{R}^4=\text{NEt}_2(\text{и})$ ;  
 $\text{R}^2=\text{R}^3=(\text{CH}_2)_5$ ,  $\text{X}=\text{OEt}(\text{з})$ ;  
 $n=1$ ,  $\text{R}^1=\text{MeO}$ ,  $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$ ,  $\text{X}=\text{OEt}(\text{п})$ ,  $\text{NEt}_2(\text{к})$

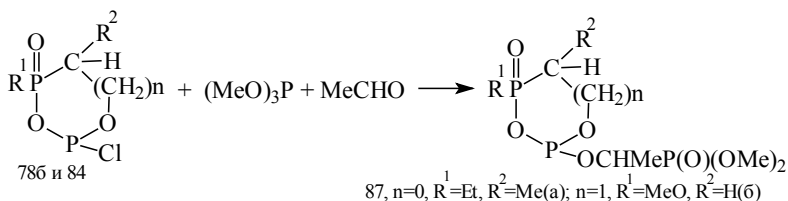
Строение соединений (85) было подтверждено спектрами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$ , характеристики которых представлены в таблицах 12 и 13.

Нам удалось так же показать возможность раскрытия 1,3,2,4-диоксидифосфоланового цикла при взаимодействии хлорида (78б) с таким сильным электрофилом, как пентахлорид фосфора. Учитывая ранее обнаруженную стабильность фрагмента  $\text{P}(\text{O})\text{CHROP}$  [81], мы ожидали раскрытия цикла по маршруту (а).



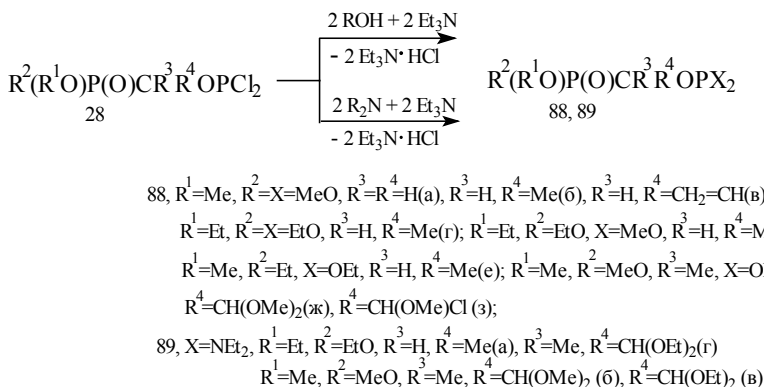
Было получено дифосфорное соединение (86), что свидетельствовало о реализации маршрута (а).

Наконец, нам удалось ввести хлориды (78б) и (84) в реакцию Бирума. При их взаимодействии со смесью уксусного альдегида и триметилфосфита происходило образование фосфорилированных 1,3,2,4-диоксидифосфолана и дифосфоринана (87) [57].



### 3.3 Реакции фосфорилированных алкилдихлорфосфитов с нуклеофилами.

С целью синтеза фосфорилированных полных фосфитов (88) (табл. 14) дихлорфосфиты (28) вводились в реакцию со спиртами в присутствии триэтиламина [57,69,81]. При использовании в качестве нуклеофила вторичного амина были получены фосфорилированные амидофосфиты (89) (табл. 14). Характеристики спектров ЯМР соединений (88-89) приведены в таблице 15.



Фосфит (88д) и амид (89а) были сульфидированы с помощью элементарной серы в соответствующие фосфорилированные тиофосфаты (90).

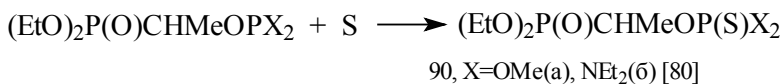


Таблица 14

Фосфорилированные алкил- и диэтиламидофосфиты  
(R'O)<sub>2</sub>P(O)CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>OPR<sub>2</sub>

| №<br>соед. | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | R <sup>3</sup>       | R                | Выход,<br>% | Ткип, °C<br>мм.рт.ст. | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | Найдено, % |      |       | Брутто<br>формула                                                            | Вычислено, % |      |       |
|------------|----------------|----------------|----------------------|------------------|-------------|-----------------------|------------------------------|------------------------------|------------|------|-------|------------------------------------------------------------------------------|--------------|------|-------|
|            |                |                |                      |                  |             |                       |                              |                              | C          | H    | P     |                                                                              | C            | H    | P     |
| 1          | 2              | 3              | 4                    | 5                | 6           | 7                     | 8                            | 9                            | 10         | 11   | 12    | 13                                                                           | 14           | 15   | 16    |
| 88a        | Me             | H              | H                    | OMe              | 69          | 101-102<br>(0.4)      | 1.2567                       | 1.4470                       | 26.05      | 6.20 | 26.60 | C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub>                 | 25.87        | 6.08 | 26.69 |
| 88б        | Me             | H              | Me                   | OMe              | 74          | 81-83<br>(0.08)       | 1.2236                       | 1.4458                       | —          | —    | 25.00 | C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub>                 | —            | —    | 25.17 |
| 88в        | Me             | H              | vinyl                | OMe              | 63          | 90-92<br>(0.06)       | 1.2124                       | 1.4582                       | 32.33      | 6.47 | 24.10 | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub>                 | 32.57        | 6.25 | 24.00 |
| 88г        | Et             | H              | Me                   | OMe              | 77          | 81-82<br>(0.06)       | 1.1452                       | 1.4400                       | 35.04      | 7.35 | 22.41 | C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub>                 | 35.19        | 7.21 | 22.59 |
| 88е        | Et             | H              | Me                   | OEt              | 78          | 84-85<br>(0.05)       | 1.0948                       | 1.4370                       | 39.74      | 8.00 | 20.17 | C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub>                | 39/92        | 8.15 | 20.49 |
| 88ж        | Me             | Me             | CH(OMe) <sub>2</sub> | OMe              | 89          | 55*<br>(0.05)         | 1.1120                       | 1.4557                       | —          | —    | 19.75 | C <sub>9</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub>                 | —            | —    | 19.35 |
| 88з        | Me             | Me             | CH(OMe)Cl            | OMe              | 48          | 105*<br>(0.05)        | —                            | 1.4508                       | —          | —    | 18.50 | C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> ClO <sub>7</sub> P <sub>2</sub>               | —            | —    | 18.46 |
| 89a**      | Et             | H              | Me                   | NEt <sub>2</sub> | 67          | 113-115<br>(0.08)     | 1.0235                       | 1.4600                       | 47.33      | 9.81 | 17.44 | C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> | 47.18        | 9.62 | 17.38 |



| 1   | 2  | 3  | 4                    | 5                | 6  | 7             | 8      | 9      | 10       | 11 | 12    | 13                                                                           | 14       | 15 | 16    |
|-----|----|----|----------------------|------------------|----|---------------|--------|--------|----------|----|-------|------------------------------------------------------------------------------|----------|----|-------|
| 89б | Me | H  | CH(OMe) <sub>2</sub> | NEt <sub>2</sub> | 87 | 75*<br>(0.05) | 1.1514 | 1.4707 | N = 6.50 |    | 15.65 | C <sub>15</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> | N = 6.96 |    | 15.39 |
| 89в | Me | Me | CH(OEt) <sub>2</sub> | NEt <sub>2</sub> | 79 | 75*<br>(0.05) | 1.0961 | 1.4686 | N = 6.67 |    | 14.73 | C <sub>17</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> | N = 6.51 |    | 14.39 |
| 89г | Et | Me | CH(OEt) <sub>2</sub> | NEt <sub>2</sub> | 84 | 75*<br>(0.05) | 1.0815 | 1.4630 | N = 6.28 |    | 13.81 | C <sub>19</sub> H <sub>44</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> | N = 6.11 |    | 13.51 |

\* В графе Ткип. указана температура нагрева спирали при молекулярной разгонке.

\*\* Найдено, %: N 7.69. Вычислено, %: N 7.86.

Таблица 15

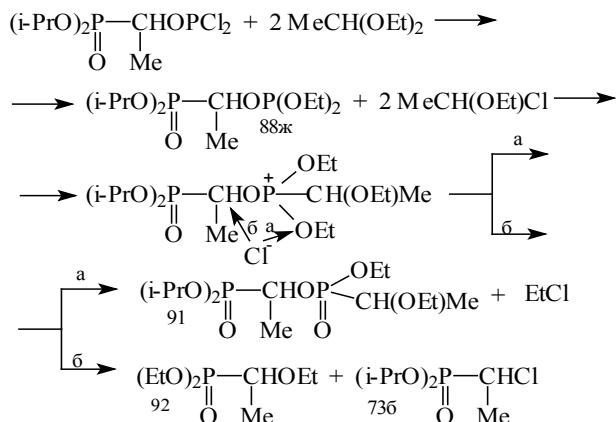
Характеристики спектров ЯМР фосфорилированных алкил- и диэтиламинофосфитов.

Характеристика ядер биомолекул

$(R^1O)_2P(O)(CR^2R^3)OPR^4$

| №<br>соед. | R <sup>1</sup>                                    | R <sup>2</sup>  | R <sup>3</sup>                                                  | R                                                                  | m,              | Химические сдвиги         |                        |                         |                       |                           |                  |                                                |               |  |  | δ м.д.,<br>J <sub>HH</sub> , J <sub>HH</sub> , J <sub>HH</sub> , J <sub>HH</sub> , J <sub>HH</sub> , J <sub>HH</sub> |
|------------|---------------------------------------------------|-----------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|-----------------|---------------------------|------------------------|-------------------------|-----------------------|---------------------------|------------------|------------------------------------------------|---------------|--|--|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|            |                                                   |                 |                                                                 |                                                                    |                 | Э-1                       | Э-2                    | Э-3                     | Э-4                   | Э-5                       | Э-6              | Э-7,8                                          | δр<br>м.д.    |  |  |                                                                                                                      |
| 1          | 2                                                 | 3               | 4                                                               | 5                                                                  | 6               | 7                         | 8                      | 9                       | 10                    | 11                        | 12               | 13                                             | 14            |  |  |                                                                                                                      |
| 88б        | <sup>3</sup> CH <sub>3</sub>                      | CH <sub>3</sub> | H                                                               | <sup>5</sup> OCH <sub>3</sub>                                      | <sup>1</sup> H  | 4.60 м                    | 1.20 дд<br>(7.0, 18.5) | 3.60 д<br>(10.0)        | —                     | 3.60 д<br>(10.0)          | —                | —                                              | 22.0<br>140.0 |  |  |                                                                                                                      |
| 88ж        | <sup>3</sup> CH <sub>3</sub>                      | CH <sub>3</sub> | <sup>2</sup> CH(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                 | <sup>5</sup> OCH <sub>3</sub>                                      | <sup>1</sup> H  | —                         | 1.3 д (15.0)           | 3.50, 3.57<br>д (11.0)  | 4.30 д<br>(5.0)       | 3.35 с                    | 3.25 д<br>(11.0) | —                                              | 20.0<br>132.0 |  |  |                                                                                                                      |
|            |                                                   |                 |                                                                 |                                                                    | <sup>13</sup> C | 78.8 д<br>(170.8)         | 13.60,<br>14.80<br>с   | 52.00 д<br>(10.0)       | 104.00<br>д<br>(10.0) | 46.8 с                    | 56.0,<br>57.2 с  | —                                              |               |  |  |                                                                                                                      |
| 88и        | <sup>3</sup> CH <sub>3</sub>                      | CH <sub>3</sub> | <sup>4</sup> CH(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                 | <sup>5</sup> OCH <sub>3</sub> , <sup>3</sup> CH <sub>3</sub>       | <sup>1</sup> H  | —                         | 1.37 д<br>(15.0)       | 3.50, 3.60<br>д (11.0)  | 4.30 д<br>(5.0)       | перекр.<br>H-3            | 3.33 с           | 1.25 т, -                                      | 24.0<br>139.0 |  |  |                                                                                                                      |
| 89в        | <sup>3</sup> CH <sub>3</sub>                      | CH <sub>3</sub> | <sup>4</sup> CH(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                 | <sup>5</sup> 7<br>N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | <sup>1</sup> H  | —                         | 1.35 д<br>(15.0)       | 3.50, 3.60 д<br>(10.0)  | 4.30 д<br>(5.0)       | 2.80 м                    | 3.35 с           | 0.80 т (7.5), -                                | 24.0<br>125.0 |  |  |                                                                                                                      |
|            |                                                   |                 |                                                                 |                                                                    | <sup>13</sup> C | 78.80 дд<br>(170.8, 10.0) | 14.80, 15.20<br>с      | 51.00, 51.70<br>д (8.0) | 107.20<br>д<br>(12.1) | 37.20,<br>38.6 д<br>(8.0) | 56.80,<br>57.2 с | 13.6 с                                         |               |  |  |                                                                                                                      |
| 89г        | <sup>3</sup> CH <sub>3</sub>                      | CH <sub>3</sub> | <sup>4</sup> CH(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | <sup>5</sup> 7<br>N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | <sup>1</sup> H  | —                         | 1.50 д<br>(15.0)       | 3.60, 3.70<br>д (10.0)  | 4.60 д<br>(5.0)       | 2.90 м                    | перекр.<br>H-3   | 0.88 т (7.5);<br>1.15 т (7.5)                  | —             |  |  |                                                                                                                      |
| 89б        | <sup>6</sup> 3<br>CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> | <sup>4</sup> CH(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | <sup>5</sup> 7<br>N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | <sup>1</sup> H  | —                         | 1.50 д<br>(15.0)       | 4.10<br>септет<br>(6.3) | 4.50 д<br>(5.0)       | 2.90 м                    | 3.70 кв<br>(7.5) | 0.95 т (7.5)<br>1.7 т (7.5);<br>перекр.<br>H-9 | 25.0<br>129.0 |  |  |                                                                                                                      |

Один из дихлоридов (28) 1-диизопропилфосфорил-этилдихлорфосфит вводился в реакцию с диэтилацеталем уксусного альдегида. Образующийся в этой реакции 1-фосфорилированный триалкилфосфит (88и) мог дать два различных соединения: с сохранением фосфорной функции в спиртовом фрагменте и без ее сохранения, в зависимости от направления стабилизации промежуточного квазифосфонового соединения [81].



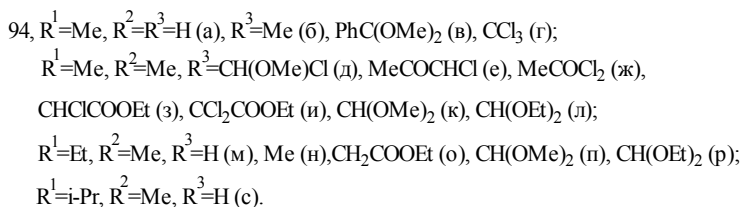
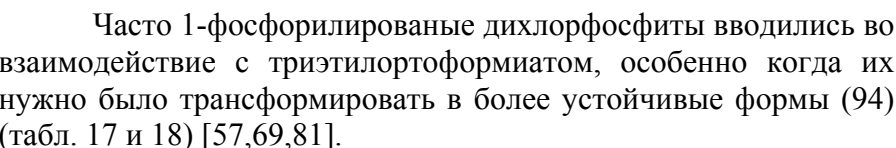
Изучение строения продуктов реакции позволило определить, что процесс протекает исключительно по маршруту (а) с образованием дифосфорсодержащего продукта (91). Монофосфорные органические соединения (73б и 92) не обнаруживаются, что согласуется с данными работы [93] о преимущественном отщеплении более электродонорного радикала в виде галоидного алкила.

Дихлориды (28) легко реагируют так же с несимметричными ацетальми с фосфорной функцией в спиртовом фрагменте с образованием трифосфорсодержащих органических соединений (93) (табл. 16). Продукты (73б) так же были выделены в чистом виде [81].

Таблица 16

Трифосфорные соединения  
 $[(R^1O)_2P(O)CH(R^2O)]_2P(O)CH(OC_2H_5)CH_3$

| №<br>соед. | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | Выход, % | Т кип.<br>(мм.рт.<br>ст.) | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | n <sub>d</sub> <sup>20</sup> | Найдено, % |      |       | Брутто<br>формула                                              | Вычислено, % |      |       |
|------------|----------------|----------------|----------|---------------------------|------------------------------|------------------------------|------------|------|-------|----------------------------------------------------------------|--------------|------|-------|
|            |                |                |          |                           |                              |                              | C          | H    | P     |                                                                | C            | H    | P     |
| 1          | 2              | 3              | 4        | 5                         | 6                            | 7                            | 8          | 9    | 10    | 11                                                             | 12           | 13   | 14    |
| 93a        | Me             | Me             | 76       | 172-174<br>(0.05)         | 1.2547                       | 1.4530                       | 33.91      | 6.77 | 21.62 | C <sub>12</sub> H <sub>29</sub> O <sub>10</sub> P <sub>3</sub> | 33.80        | 6.86 | 21.80 |
| 93б        | Et             | H              | 73       | 184-186<br>(0.06)         | 1.2046                       | 1.4498                       | 37.29      | 7.45 | 20.22 | C <sub>14</sub> H <sub>33</sub> O <sub>10</sub> P <sub>3</sub> | 37.01        | 7.32 | 20.45 |



60

Таблица 17

Дифосфорсодержащие формали



| №<br>соед. | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | R <sup>3</sup>                     | Выход,<br>% | Т кип.<br>(мм.рт.ст.) | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | Найдено, % |      |       | Брутто<br>формула                                                             | Вычислено, % |      |       |
|------------|----------------|----------------|------------------------------------|-------------|-----------------------|------------------------------|------------------------------|------------|------|-------|-------------------------------------------------------------------------------|--------------|------|-------|
|            |                |                |                                    |             |                       |                              |                              | C          | H    | P     |                                                                               | C            | H    | P     |
| 1          | 2              | 3              | 4                                  | 5           | 6                     | 7                            | 8                            | 9          | 10   | 11    | 12                                                                            | 13           | 14   | 15    |
| 94a        | Me             | H              | H                                  | 86          | 137<br>(0.15)         | 1.2027                       | 1.4431                       | 36.13      | 7.36 | 18.65 | C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub>                 | 35.95        | 7.24 | 18.53 |
| 94б        | Me             | H              | Me                                 | 92          | 138<br>(0.15)         | 1.1782                       | 1.4423                       | 38.09      | 7.32 | 17.77 | C <sub>11</sub> H <sub>26</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub>                 | 37.94        | 7.53 | 17.79 |
| 94в        | Me             | H              | C(OMe) <sub>2</sub> Ph             | 78          | 108*<br>(0.05)        | —                            | 1.5376                       | 47.27      | 7.23 | 12.90 | C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>10</sub> P <sub>2</sub>                | 47.11        | 7.07 | 12.79 |
| 94г        | Me             | H              | CCl <sub>3</sub>                   | 75          | 105*<br>(0.05)        | —                            | 1.4770                       | 29.41      | 5.19 | 13.48 | C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub> | 29.26        | 5.13 | 13.72 |
| 94д        | Me             | Me             | CH(OMe)Cl                          | 55          | 100*<br>(0.05)        | —                            | 1.4544                       | 36.72      | 6.96 | 14.60 | C <sub>13</sub> H <sub>29</sub> ClO <sub>9</sub> P <sub>2</sub>               | 36.59        | 6.85 | 14.52 |
| 94е        | Me             | Me             | CHClCOCH <sub>3</sub>              | 58          | 103*<br>(0.05)        | —                            | 1.4740                       | 38.53      | 6.38 | 14.38 | C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> ClO <sub>9</sub> P <sub>2</sub>               | 38.32        | 6.66 | 14.12 |
| 94ж        | Me             | Me             | CCl <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> | 62          | 106*<br>(0.05)        | —                            | 1.4650                       | 35.82      | 5.47 | 13.14 | C <sub>14</sub> H <sub>25</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>9</sub> P <sub>2</sub> | 35.76        | 5.36 | 13.17 |
| 94з        | Me             | Me             | CHClCOOEt                          | 58          | 100*<br>(0.05)        | —                            | 1.4310                       | 38.26      | 6.51 | 13.32 | C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> ClO <sub>9</sub> P <sub>2</sub>               | 38.43        | 6.67 | 13.21 |

|       |      |    |                        |    |                   |        |        |       |      |       |                                                                                |       |      |       |
|-------|------|----|------------------------|----|-------------------|--------|--------|-------|------|-------|--------------------------------------------------------------------------------|-------|------|-------|
| 94и   | Me   | Me | CCl <sub>3</sub> COOEt | 59 | 108*<br>(0.05)    | –      | 1.4358 | 35.93 | 6.18 | 12.40 | C <sub>13</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>10</sub> P <sub>2</sub> | 35.80 | 6.01 | 12.31 |
| 94к   | Me   | Me | CH(OMe) <sub>2</sub>   | 86 | 115*<br>(0.05)    | –      | 1.4509 | 40.07 | 7.52 | 14.60 | C <sub>14</sub> H <sub>32</sub> O <sub>10</sub> P <sub>2</sub>                 | 39.81 | 7.64 | 14.69 |
| 94л   | Me   | Me | CH(OEt) <sub>2</sub>   | 95 | 115*<br>(0.05)    | 1.0855 | 1.4202 | 42.83 | 8.26 | 13.55 | C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> O <sub>10</sub> P <sub>2</sub>                 | 42.67 | 8.06 | 13.76 |
| 94м   | Et   | H  | Me                     | 87 | 142<br>(0.1)      | 1.1776 | 1.4403 | 39.91 | 7.87 | 16.85 | C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub>                  | 39.78 | 7.75 | 17.15 |
| 94н   | Et   | Me | Me                     | 80 | 136-137<br>(0.1)  | 1.1223 | 1.4404 | 43.18 | 8.37 | 15.83 | C <sub>14</sub> H <sub>32</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub>                  | 43.08 | 8.26 | 15.90 |
| 94о   | Et   | Me | CH <sub>3</sub> COOEt  | 56 | 115*<br>(0.05)    | –      | 1.4493 | 44.29 | 7.91 | 13.40 | C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>10</sub> P <sub>2</sub>                 | 44.25 | 7.65 | 13.43 |
| 94п   | Et   | Me | CH(OMe) <sub>2</sub>   | 89 | 100*<br>(0.05)    | –      | 1.4482 | 42.84 | 8.30 | 13.85 | C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> O <sub>10</sub> P <sub>2</sub>                 | 42.67 | 8.06 | 13.76 |
| 94р   | Et   | Me | CH(OEt) <sub>2</sub>   | 90 | 130*<br>(0.05)    | 1.0809 | 1.4451 | 44.91 | 8.29 | 12.70 | C <sub>18</sub> H <sub>40</sub> O <sub>10</sub> P <sub>2</sub>                 | 45.19 | 8.43 | 12.95 |
| 94с   | i-Pr | H  | Me                     | 72 | 131<br>(0.04)     | 1.0922 | 1.4371 | 44.39 | 8.41 | 15.61 | C <sub>15</sub> H <sub>34</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub>                  | 44.55 | 8.48 | 15.46 |
| 96б** | Et   | H  | H                      | 67 | 153-154<br>(0.03) | 1.1397 | 1.4432 | 41.27 | 7.97 | 16.58 | C <sub>13</sub> H <sub>30</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub>                  | 41.49 | 8.04 | 16.46 |

\* В графе Т кип. указана температура нагрева спирали при молекулярной разгонке.

\*\* В соединении n = 1, а в остальных n = 0.

Таблица 18

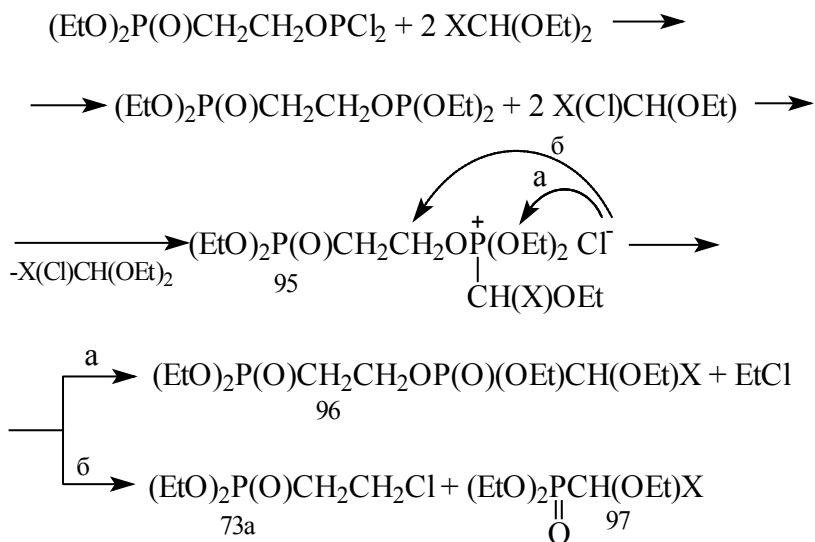
Характеристики спектров ЯМР дифторсодержащих формальей



| №   | R <sup>1</sup>                                  | R <sup>2</sup>                                                             | m,              | Химические сдвиги $\delta$ м.д., ( <sup>1</sup> J <sub>HH</sub> , <sup>1</sup> J <sub>HF</sub> , <sup>1</sup> J <sub>FC</sub> , Гц) |                                 |                        |                               |                      |                                               |               |                        |                    |                              |                 |              |
|-----|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|------------------------|-------------------------------|----------------------|-----------------------------------------------|---------------|------------------------|--------------------|------------------------------|-----------------|--------------|
|     |                                                 |                                                                            |                 | Э-1                                                                                                                                 | Э-2                             | Э-3                    | Э-4                           | Э-5                  | Э-6                                           | Э-7           | Э-8                    | Э-9                | Э-10                         | Э-11            | Э-12         |
| 1   | 2                                               | 3                                                                          | 4               |                                                                                                                                     |                                 | 3                      | 8                             | 9                    | 10                                            | 11            | 12                     | 13                 | 14                           | 15              | 16           |
| 94к | <sup>8</sup> CH <sub>3</sub>                    | <sup>9-10</sup> CH(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                         | <sup>1</sup> H  | 4,60 м перекр. H-9                                                                                                                  | перекр. H-8                     | 1,22 т (7,5)           | 4,20 квинтет (7,5)            | 1,22 т (7,5)         | -                                             | 1,60 д (15,0) | 3,70 д, 3,75 д, (10,0) | 4,60 м перекр. H-1 | 3,50 с, 3,55 с, 3,56 с       | -               | -            |
|     |                                                 |                                                                            | <sup>13</sup> C | 97,20 д (220)                                                                                                                       | 62,00 д, 62,40 с                | 12,60 с                | 61,20 д (10)                  | 12,60 с перекр. C-3  | 81,80, 82,20, 82,80, 83,20, (170,8,8)         | 14,00 с       | 51,20 д (10)           | 104 д (10)         | 55,60, 56,40 с               | -               | -            |
| 94л | <sup>8</sup> CH <sub>3</sub>                    | <sup>9-10-11</sup> CH(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                      | <sup>1</sup> H  | 4,50 м перекр. H-9                                                                                                                  | перекр. H-8                     | 0,90 т (6,3)           | 3,90 квинтет (7,5)            | 1,00 т (7,5)         | -                                             | 1,50 д (15,0) | 3,45 д, 3,55 д, (10,0) | 4,50 м перекр. H-1 | перекр. H-8                  | 0,90 т (6,3)    | -            |
|     |                                                 |                                                                            | <sup>13</sup> C | 98,00 д (220)                                                                                                                       | 62,00 д, 62,50 м перекр. C-4,10 | 12,80 с перекр. C-5,11 | 62,00-65,20 перекр. C-2,10    | 128 с перекр. C-3,11 | 83,60 д, 84,00 д, 84,40 д, 84,80 д, (170,8,8) | 14,80 с       | 51,60 д (10)           | 101,60 с           | 62,00-65,20 перекр. C-2,4    | 12,80 с         | -            |
| 94н | <sup>12-8</sup> CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> | <sup>9-10</sup> CH(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                         | <sup>1</sup> H  | перекр. H-9                                                                                                                         | 3,70 кв (7,5)                   | 1,10 т (7,5)           | перекр. H-11                  | перекр. H-12         | -                                             | 1,60 д (15,0) | 4,10 секстет (6,3)     | 4,50 м перекр. H-1 | 3,40 с, 3,45 с               | -               | 1,17т (7,5)  |
|     |                                                 |                                                                            | <sup>13</sup> C | 95,60 д (220,0)                                                                                                                     | 58,80 д, 61,20 перекр. C-4,10   | -                      | 58,80 д, 61,20 перекр. C-2,10 | 10,40 перекр. C-12   | 81,00 д (170,8)                               | 11,20 с       | 53,20 д (10,0)         | 103,20 с           | 58,80 д, 61,20 перекр. C-2,4 | -               | 10,40 с      |
| 94з | <sup>8</sup> CH <sub>3</sub>                    | <sup>9-10-11-12</sup> CH(COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | <sup>1</sup> H  | перекр. H-9                                                                                                                         | перекр. H-11                    | перекр. H-12           | перекр. H-8                   | перекр. H-12         | -                                             | 1,68 д (16,3) | 3,50 квинтет (7,5)     | 4,45 м             | -                            | 3,90 кв т (7,5) | 0,90 т (7,5) |



| 1   | 2                             | 3                                                                                | 4            | 5                          | 6                         | 7                | 8                            | 9               | 10                 | 11                         | 12                         | 13                   | 14             | 15                  | 16                 |
|-----|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|--------------|----------------------------|---------------------------|------------------|------------------------------|-----------------|--------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------|----------------|---------------------|--------------------|
| 94и | $^8\text{CH}_3$               | $^9\text{CCl}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$<br>$^{10}\text{ } ^{11}\text{ } ^{12}$ | $^1\text{H}$ | 4,45 м                     | перекр.<br>H-11           | перекр.<br>H-12  | перекр.<br>H-8               | перекр.<br>H-12 | —                  | 1,68 д<br>(16,3)           | 3,50<br>квинтет<br>(7,5)   | —                    | —              | 3,85<br>кв<br>(7,5) | 0,90<br>т<br>(7,5) |
| 94о | $^{12}\text{CH}_2\text{CH}_2$ | $^9\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$<br>$^{10}\text{ } ^{11}$                | $^1\text{H}$ | 4,25 д<br>4,32 д<br>(6,25) | 3,25,<br>3,35 кв<br>(7,5) | перекр.<br>H-12  | перекр.<br>H-8               | перекр.<br>H-12 | —                  | 1,55 д<br>1,60 д<br>(15,0) | 3,85 м                     | 2,40-2,80<br>м       | перекр.<br>H-8 | перекр.<br>H-12     | 0,90<br>т<br>(7,5) |
| 94е | $^8\text{CH}_3$               | $^9\text{CHClCOCH}_3$<br>$^{10}$                                                 | $^1\text{H}$ | 4,65 м                     | 4,10 кв                   | 1,15 т<br>(7,5)  | перекр.<br>H-8               | перекр.<br>H-3  | —                  | 1,60 д<br>(15,0)           | 3,35 м                     | —                    | —              | —                   | —                  |
| 94д | $^8\text{CH}_3$               | $^9\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{Cl}$<br>$^{10}$                                  | $^1\text{H}$ | 4,40 д<br>4,60 д<br>(5,0)  | перекр.<br>H-8            | 1,25 т<br>(6,25) | 4,10<br>квинтет<br>(7,5,7,5) | перекр.<br>H-3  | —                  | 1,80 д<br>1,85 д<br>(15,0) | 3,60 д<br>3,65 д<br>(11,3) | 5,60 с               | 3,40 с         | —                   | —                  |
|     |                               | $^{13}\text{C}$                                                                  |              | 100,50<br>д<br>(207,4)     | 53,60 м                   | 16,30<br>с       | перекр.<br>C-2               | перекр.<br>C-3  | 76,70 д<br>(163,4) | 19,50<br>с                 | —                          | 106,50 с<br>107,00 с | 59,40 с        | —                   | —                  |



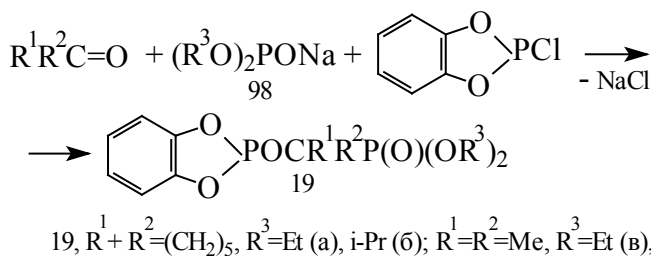
96, X=Me(a), OEt (б); 97, X=Me(a), OEt (б).

Хотя основным является маршрут (а), в случае обоих нуклеофилов приблизительно  $\frac{1}{4}$  по весу составляет фракция из смеси соединений (73а) и (97), которая не разделяется вакуум-перегонкой [57].

#### 4. Новые варианты реакции Бирума.

##### 4.1 Использование новых активаторов карбонильных соединений.

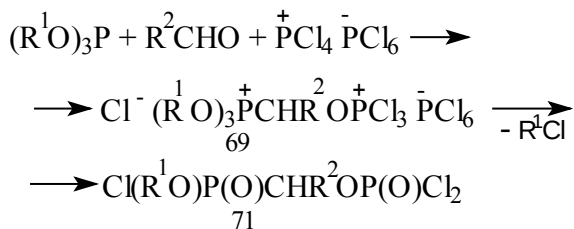
Мы нашли, что активаторами карбонильной группы кетонов в трехкомпонентной реакции может быть использованы соли фосфористых кислот (98) [55].



Кроме продукта (19) реакции Бирума был обнаружен пирокатехиналکیلфосфит, который, как показал модельный опыт, образуется при взаимодействии пирокатехинхлорфосфита с солью фосфористой кислоты.

#### 4.2 Попытка применения $\text{PCl}_5$ в качестве третьего реагента электрофильной природы.

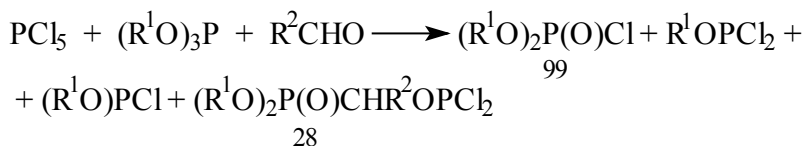
Мы предположили, что по аналогии с реакцией Бирума, альдегид, активированный триалکیلфосфитом, будет реагировать не только с хлоридом P(III), но и с хлоридом фосфора более высшей координации, например, с пентахлоридом фосфора. Такое взаимодействие приведет к образованию ионной пары (69), которая, как было показано в разделе 3.1, будет претерпевать фосфоран(квазифосфониево)-фосфатное превращение с образованием 1-фосфорилированного дихлорфосфата (71).



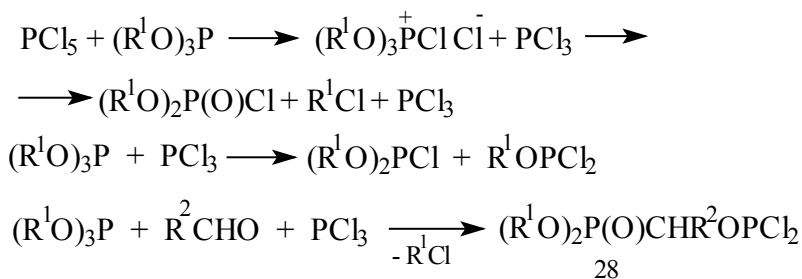
Из экспериментов следует, что при взаимодействии  $\text{PCl}_5$  со смесью триалکیلфосфита и альдегида в соотношении 1:1:1 основным продуктом реакции является диалکیلхлорфосфат (99). В незначительном количестве был выделен так же 1-О,О – диметилфосфорилэтилдихлоридфосфит (28). Среди легколетучих

продуктов были обнаружены алкилдихлорфосфит (δ р 178-180 м.д.) и диалкилхлорфосфит (δр 165-168)

Нами было так же установлено, что выход продукта (28) зависит от соотношения реагентов и порядка их смешения. Так выход соединения (28) резко возрастает (34%) при добавлении  $\text{PCl}_5$  к смеси фосфита и альдегида, взятых в соответствии 1:2. Его выход удается еще увеличить (54%) при добавлении смеси фосфита и альдегида (соотношение 1:1) к реакционной массе, полученной действием фосфита на  $\text{PCl}_5$  (соотношение 1:1) [57].



Ожидаемый дихлорфосфат (71) не был обнаружен среди продуктов реакции. Мы предположили, что сначала реакция идет без участия альдегида, то есть реагируют между собой  $\text{PCl}_5$  (68) и триалкилфосфит (11). Было известно, что при взаимодействии соединения (68) с триалкилфосфитом образуется смесь диэтилхлорфосфата (99а), диэтилхлорфосфита и этилдихлорфосфита [94]. Однако авторы не обсуждают, каким образом эти продукты возникают. В других работах без экспериментального подтверждения предполагалось образование  $\text{PCl}_3$  при взаимодействии соединений (68) и (11) [95-96]. Методом ЯМР  $^{31}\text{P}$ , а иногда и выделением конкретных продуктов реакции мы показали, что результат взаимодействия триалкилфосфитов с фосфоранами зависит от числа связей P-C (n) у P(V) [97]. Когда n=0 или 1, идет восстановление фосфорана путем галогенофильной атаки ( $\text{PCl}_5 - \text{PCl}_3 - \text{RPCl}_4 - \text{RPCl}_2$ ). В случае n=3 исключительно реализуется лигандный обмен. Когда n=2, протекают оба процесса, хотя лигандный обмен является преимущественным. Таким образом,  $\text{PCl}_5$  непосредственно не реагирует со смесью триалкилфосфита с альдегидом по схеме реакции Бирума. Сначала  $\text{PCl}_5$  под действием триалкилфосфита восстанавливается до  $\text{PCl}_3$ , а взаимодействие последнего с альдегидом, активированным соединением (11), приводит к 1-фосфорилированному дихлорфосфиту (28).

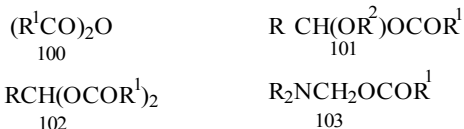


#### 4.3 Производные карбоновых кислот – новые электрофилы в реакции Бирума

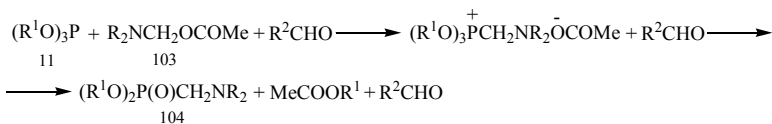
Реакция Бирума – это трёхкомпонентное взаимодействие, где активированное эфиром кислоты Р(III), чаще всего триалкилфосфитом (11), карбонильное соединение реагирует с третьим реагентом электрофильной природы – с хлоридом многовалентного элемента (фосфора, азота, бора, сурьмы, кремния и германия). В органической химии классическими электрофилами являются такие моногалогениды углерода, как алкил- и ацилгалогениды. Они используются для алкилирования и ацилирования многочисленных субстратов [98-99]. Однако предварительные опыты показали, что в тройной системе «фосфит + альдегид + алкилхлорид» последние в мягких условиях не вовлекаются в трёхкомпонентное взаимодействие, а в жёстких температурных условиях реализуется реакция между триалкилфосфитом (11) и альдегидом (12) [7, 100]. В тройной системе триалкилфосфит + альдегид + ацилхлорид реакция протекает исключительно между фосфитом и ацилхлоридом с образованием α-кетофосфонатов (35) [60-64]. Очевидно, альдегид не вовлекается во взаимодействие ввиду его значительно меньшей электрофильной реакционной способности по сравнению с ацилхлоридами по отношению к триалкилфосфитам.

В галогениде поливалентного элемента, используемого в реакции Бирума, атом галогена является легко уходящей характеристической группой. В органической химии известны и другие легко уходящие группы. Поэтому мы предположили, что в реакции Бирума в качестве электрофила могут применяться соединения, содержащие эту группу:

ангидриды (100), моно (101)- и диацали (102) и аминокацили (103) карбоновых кислот.



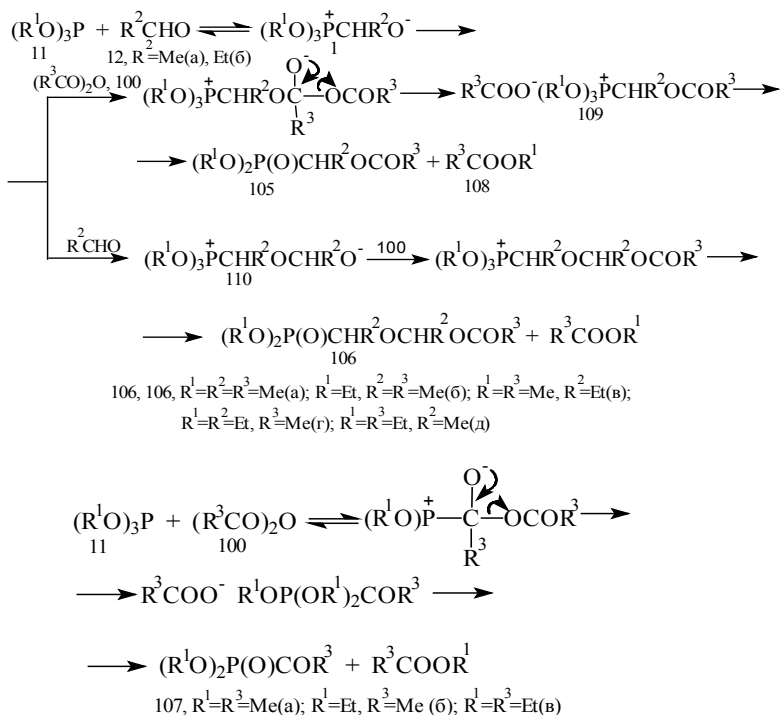
О подвижности ацилоксигруппы в этих соединениях свидетельствует тот факт, что они, проявляя нуклеофильную реакционную способность, взаимодействуют с хлоридами Р(III) и обменивают эту группу на хлор [87]. Сведения о том, как они будут вести себя по отношению к карбонильным соединениям в присутствии третьего реагента нуклеофильного характера, например, триалкилфосфитов, в литературе отсутствовали. Речь уже идёт об электрофильной реакционной способности этих реагентов (100-103), т.е. об их использовании в реакции Бирума в качестве третьего реагента вместо галогенидов (13). Сначала нами применялись незамещённые в  $R^1$  реагенты (100-103), в частности, производные уксусной кислоты. Однако оказалось, что соединения (101) и (103) не вовлекаются во взаимодействие. В случае моноацали (101) реакция протекала лишь при нагревании между соединениями (11) и (12), как это описано в известных работах [7,100]. При использовании аминокациля (103) очень легко происходило нуклеофильное замещение у метиленового углерода под действием триалкилфосфита (11), а альдегид (12) возвращался обратно без изменения. Были получены диалкиламинометилфосфонаты (104).



#### 4.3.1 Реакции ангидридов незамещённых карбоновых кислот в трехкомпонентных системах.

Положительные результаты были получены при использовании ангидридов незамещённых карбоновых кислот в качестве третьего реагента электрофильной природы. При выдерживании смеси триалкилфосфита (11), альдегида (12) и ангидрида алифатической кислоты (100) при 20-25 °С в течение

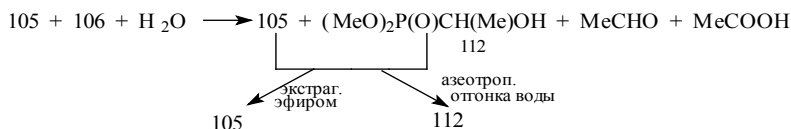
6 суток происходит образование смеси, состоящей из О,О-диалкил-1-ацилоксиалкилхлорфосфоната (105), О,О-диалкил-1-(1-ацилоксиалкилокси)алкилфосфоната (106), О,О-диалкил-1-оксоалкилфосфоната (107) и алкилалканоата (108) [101-103].



Эфир (108) выделяли перегонкой легколетучих продуктов, собранных в ловушку с жидким азотом. Кетофосфонат получали в чистом виде повторной перегонкой первой фракции. Вторая и третья фракции первой перегонки по данным ЯМР  $^1H$  и  $^{31}P$  состояли из продуктов (105) и (106) в разных соотношениях. Применение двукратного избытка ангидрида (100) приводило к увеличению содержания соединения (105), а альдегида (12) – продукта (106). Ранее известное взаимодействие между реагентами (11) и (100) приводит к 1-оксоалкилфосфонатам (107) [104]. Низкий выход их объясняется тем, что исследуемая реакция проводилась при комнатной температуре, в то время как двухкомпонентная реакция ранее осуществлялась при 130  $^{\circ}C$  [104].

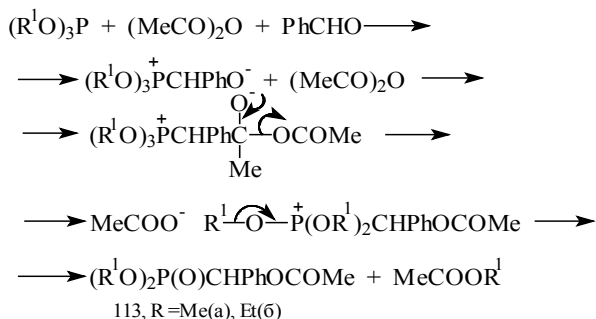
Мы считаем основные маршруты реакции (а) и (б) связаны с первоначальным образованием биполярного иона (1). Он может непосредственно ацилироваться ангидридом (100). Образующаяся при этом квазифосфониевая соль трансформируется в продукты (105) и (108) (маршрут а). По другому маршруту (б) биполярный ион (1) присоединяет вторую молекулу альдегида, превращаясь в новый биполярный ион (110). Последний реагирует с ангидридом (100) и через образование новой квазифосфониевой соли (111) превращается в фосфонат (106) с двумя фрагментами альдегида.

Соединения (106) относятся к классу моноациалей карбоновых кислот, которые, как известно [105], могут гидролизоваться в мягких условиях. Поэтому, с целью химического подтверждения строения продуктов (105) и (106) фракцию с большим содержанием соединения (106) подвергали гидролизу при 50 °С в течение 3 часов. Из эфирного экстракта выделяли продукт (105а). Азеотропной отгонкой воды после эфирного экстрагирования и последующей перегонкой в вакууме получали 1-гидроксиалкилфосфонат (112).



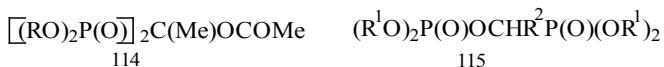
В трёхкомпонентную реакцию вводился также бензальдегид [101]. Основным продуктом реакции оказался фосфонат (113). С незначительным выходом образовался также 1-оксоэтилфосфонат (107 а-б). Соединение с двумя фрагментами бензальдегида, аналогичное моноациалю (106), не было обнаружено в реакционной смеси.



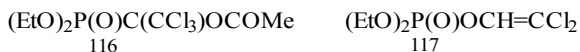


Это, видимо, можно объяснить тем, что скорость ацилирования биполярного иона (1) значительно выше скорости присоединения к нему второй молекулы бензальдегида. Если учесть, что электроноакцепторные свойства карбонильной группы в этанале и бензолкарбальдегиде по данным электронной трансмиссионной спектроскопии весьма близки ( $-A = -1,19$  и  $-1,15$  эВ, соответственно [106]), то основной причиной такого различия вероятно, является большая стерическая загруженность, возникающая в случае бензальдегида.

Образующиеся в этих реакциях, хотя и в малых количествах, 1-оксоалкилфосфонаты (107) являются весьма активными электрофилами [60-64]. Они вступают в трёхкомпонентную реакцию, когда электрофилом является хлорид P(III) [раздел 2]. По аналогии с этим можно было предположить их участие в качестве карбонильного компонента в случае ангидридов карбоновых кислот в качестве электрофилов. Ожидалось образование ацетата дифосфорилированного спирта (114). Однако вместо его были получены фосфонатофосфаты (115), т.к. реакция протекала без участия уксусного ангидрида (100 а).



Аналогичные результаты были получены и в случае хлораля, который вступал в трёхкомпонентное взаимодействие с хлоридами P(III) [раздел 2]. Вместо ожидаемого ацетата (116) образовывался дихлорвинилфосфат (117) по схеме реакции Перкова [4-5], а уксусный ангидрид возвращался без изменения.



Таким образом, при использовании в тройных смесях карбонильных соединений, биполярные ионы (1) которых значительно склонны к изомеризации в ион (5), уксусный ангидрид в реакцию не вовлекается. В случае 1-оксоалкилфосфонатов биполярный ион (5) стабилизируется в результате протонирования С-анионного центра, а в случае хлорала – в результате выброса хлорид-аниона с последующим дезалкилированием квазифосфониевого центра.

### 4.3.2 Взаимодействие производных галогензамещённых уксусных кислот в двух и трёхкомпонентных системах.

Общеизвестно, что электроноакцепторные заместители стабилизируют анион, благодаря дополнительной делокализации отрицательного заряда. Тем самым они могут способствовать уходу замещённой ацилокси группы в виде аниона. В этом плане объектами исследования нами были выбраны производные в различной степени галогензамещённых уксусных кислот: ангидриды (118), моно-(119) и диацилалы (120). Так как в литературе практически не было сведений о реакциях соединений (118-120) с триалкилфосфитами и в отсутствие в системе альдегида сначала были исследованы эти взаимодействия.

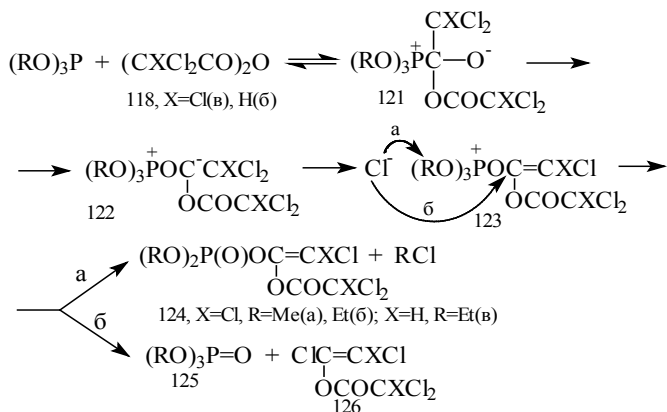
#### 4.3.2.1 Реакции галогензамещённых уксусных ангидридов с триалкилфосфитами

Важно было выяснить влияние числа и природы галогена на направления реакции. Поэтому триалкилфосфит (11) вводился во взаимодействие с одной стороны – с моно- (118а), ди- (118б) и трихлоруксусными (118в), а с другой – с монохлор- (118а), монобром- (118г) и моноиодоуксусными (118д) ангидридами.

Оказалось, что реакции соединений (11) со всеми галогензамещёнными уксусными ангидридами протекают со значительным экзотермическим эффектом. При интенсивном охлаждении и перемешивании – при температуре не выше 20-25°С – к ангидриду по каплям добавляли мольный эквивалент фосфита. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 2-2,5 часов и снимали ее ЯМР <sup>31</sup>Р спектр. В случае иодоуксусного ангидрида (118д) реакционную смесь не удалось

перегнать из-за ее интенсивного разложения при нагревании, и поэтому интерпретация результатов проводилась по ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  спектрам реакционной массы после удаления легколетучих продуктов в вакууме. В остальных случаях реакционная масса перегонялась без разложения с выделением конкретных фосфорсодержащих продуктов реакции.

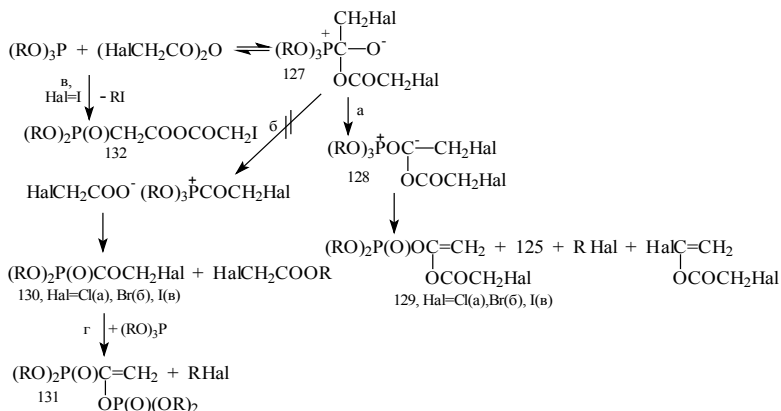
В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  реакционных смесей, полученных взаимодействием три (118в)- и дихлоруксусных ангидридов (118б) с триалкилфосфитами, обнаруживаются два синглетных резонансных сигнала при  $\delta$ р 4 и 1 м.д. в соотношениях 2:1 ( $\text{X}=\text{Cl}$ ) и 1.5:1 ( $\text{X}=\text{H}$ ), соответствующие атомам фосфора функциональнoзамещенных винилфосфатов (124а-в) и триалкилфосфатов (125) [107-109]. Эти продукты были выделены в индивидуальном виде вакуум-перегонкой. Образование соединений (124а-в) в качестве основных продуктов свидетельствует о протекании взаимодействия по схеме реакции Перкова: первичный биполярный ион (121) изомеризуется в ион (122), который после выброса хлорид-аниона превращается в квазифосфониевую соль (123). Стабилизация соли (123) по двум маршрутам (а) и (б) приводит не только к продуктам (124а-в), но и триалкилфосфатам (125). Соединения (126) оказались лабильными и сильными лакриматорами и поэтому их идентификация не проводилась.



В моногалогензамещенных уксусных ангидридах (118а) и (118г-д) моногалогенметильные ( $\text{HalH}_2\text{C}$ ) группы обладают меньшей электроноакцепторной способностью, чем трихлор- ( $\text{CCl}_3$ ) и дихлорметильные ( $\text{CHCl}_2$ ) группы. С другой стороны, связь C-J имеет

значительно большую поляризуемость, чем связи C-Br и C-Cl. Также общеизвестно, что при параллельном протекании реакций Перкова и Михаэлиса-Арбузова во взаимодействии триалкилфосфитов с моногалогенацетонами доля второй значительно увеличивается при переходе от хлорзамещенного к иодозамещенному [25]. Поэтому при взаимодействии моногалогензамещенных уксусных ангидридов с триалкилфосфитами ожидалось протекание реакции по трем маршрутам: по схемам реакции Перкова (маршрут а), неклассической (маршрут б) и классической реакции Михаэлиса-Арбузова (маршрут в).

Из экспериментов следует, что и в случае моногалогензамещенных ангидридов основными продуктами являются функциональнозамещенные винилфосфаты (129а-в) и триалкилфосфаты (125), которые, очевидно, образуются в результате изомеризации биполярного иона (127) в новый ион (128) и стабилизацией последнего по двум маршрутам. 1-Оксоалкилфосфонаты (130а-в) не обнаруживаются в реакционной массе методом ЯМР  $^1\text{H}$ : отсутствие дублетного сигнала при  $\delta$  4.48 м.д.,  $^3J_{\text{PH}}$  1.2 Гц [110]. Известно, что они могут взаимодействовать с триалкилфосфитами с образованием непердельных фосфонатофосфатов (13) [109-110]. Однако соединения (131) также не обнаруживаются в реакционной смеси: отсутствие в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  двух дублетных сигналов в области 0÷30 м.д.,  $^3J_{\text{PP}} \approx 30$  Гц.



В случае иодоуксусного ангидрида в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  реакционной массы, после удаления легколетучих продуктов в вакууме,

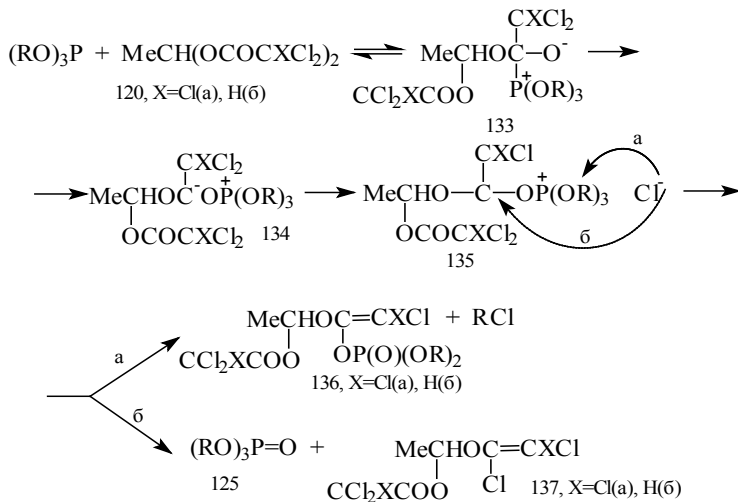
обнаруживали два интенсивных синглетных резонансных сигнала при  $\delta_p$  4 и 1 м.д. (соотношение 1.5:1), которые отнесли к атомам фосфора в соединениях (129в) и (125), и синглетный сигнал малой интенсивности при  $\delta_p$  22 м.д. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  этой массы наблюдали резонансные сигналы при  $\delta$  1.20 м.д.т (Me, J 7.0),  $\delta$  3.65 м.д. с ( $\text{OCOCH}_2\text{J}$ ),  $\delta$  4.15 м.д. квинтет ( $\text{OCH}_2$ , J 7.0 и 7.0), 7.15 м.д. д( $=\text{CH}_2$ , J 5 Гц), относящиеся к соединениям (125) и (129в), а также сигналы при  $\delta$  2.87 м.д. д ( $\text{PCH}_2\text{CO}$ ,  $^2J_{\text{PH}}$  21.2),  $\delta$  3.6 м.д. с ( $\text{OCOCH}_2\text{J}$ ), которые совместно с фосфорным сигналом при  $\delta_p$  22 м.д. отнесли к продукту (132) классической реакции Михаэлиса-Арбузова. Таким образом, полученный экспериментальный материал свидетельствует о том, что, независимо от числа атомов хлора в хлорзамещенных и природы галогена моногалогензамещенных производных, основным маршрутом взаимодействия с триалкилфосфитами является реакция Перкова. Лишь в случае моноиодоуксусного ангидрида методом ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  удастся показать параллельное протекание классической реакции Михаэлиса-Арбузова, что, видимо, объясняется различием по поляризуемости связи C-J от связей C-Br и C-Cl.

#### **4.3.2.2 Взаимодействие галогензамещенных ацилалей уксусной кислоты с триалкилфосфитами.**

Ацилалей галогензамещенных уксусных кислот имеют в своем составе три явных электрофильных центра: метиновый, карбонильный и непосредственно связанный с галогеном углеродные атомы. Поэтому ожидалось протекание реакции по трем маршрутам в зависимости от числа и природы галогена и типа ацилалей (моно- или диацеталь).

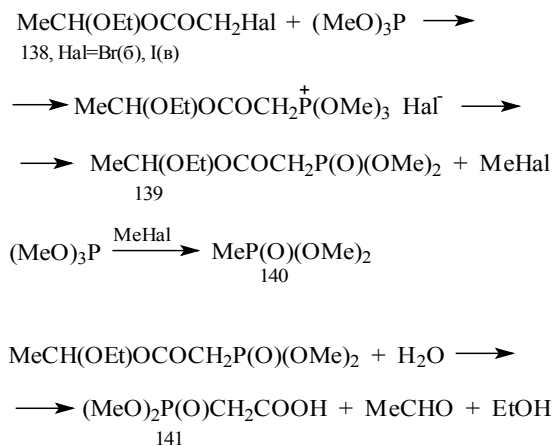
Мы нашли, что диацетали три- (120а) и дихлоруксусных (120б) кислот и уксусного альдегида реагируют с триалкилфосфитами со значительным экзотермическим эффектом [107-108, 111]. Из спектров ЯМР реакционных смесей и отдельных продуктов реакции, выделенных в индивидуальном виде, следует, что данное взаимодействие протекает по схеме реакции Перкова, то есть первоначально фосфит атакует карбонильный углерод. Биполярный ион (133) изомеризуется в ион (134), а затем превращается в квазифосфониевую соль (135), которая стабилизируется по маршрутам (а) и (б). При этом образуются функциональнозамещенные винилфосфаты (136а-б), которые можно также рассматривать как

фосфорсодержащие моноацилали карбоновых кислот, и триалкилфосфат (125). Соединения (137а-б) оказались лабильными и их не удалось идентифицировать. Следует также заметить, что этилтрихлорацетат взаимодействует с триэтилфосфитом лишь при высокой температуре [5]. Необычно легкое протекание реакции соединения (11) с диацалами три- и дихлоруксусных кислот, вероятно, объясняется дополнительным электроноакцепторным влиянием замещенной в положении – 1 ацилокси-группы.



Моноациаль хлоруксусной кислоты (138а) является малоактивным по отношению к триалкилфосфитам. Моноациаль бромуксусной кислоты (138б) реагирует с триметилфосфитом со слабым экзотермическим эффектом: при добавлении по каплям соединения (11а) к моноациалю температура реакционной массы повышается от 18<sup>0</sup> С до 23<sup>0</sup> С. В то же время взаимодействие моноиодоуксусного ациала (69) протекает со значительным экзотермическим эффектом: при добавлении по каплям к нему фосфита (11а) температура реакционной смеси повышается от 18<sup>0</sup> С до 33<sup>0</sup> С. Однако, в обоих случаях после постепенного самопроизвольного снижения температуры до 20<sup>0</sup> С, реакционная масса имеет сильный запах фосфита. Запах исчезает при нагревании реакционной массы при 50-60<sup>0</sup> С в течение 2.5 часов при (Hal=Br) или при 40-50<sup>0</sup> С в течение 2 часов при (Hal=I). В спектре ЯМР <sup>31</sup>Р реакционной массы, после удаления легколетучих веществ в вакууме

водоструйного насоса, обнаруживается интенсивный синглетный резонансный сигнал при  $\delta_r$  23 м.д. и слабый сигнал при  $\delta_r$  34 м.д., положение которых свидетельствует об образовании двух продуктов фосфонатного строения. Поэтому мы заключили, что взаимодействие соединений (11) и (138б-в) протекает по схеме классической реакции Михаэлиса-Арбузова. При этом образуется фосфорилированный в кислотном фрагменте моноацилаль карбоновой кислоты (139) и метилбромид или иодид, которые вступают в конкурирующую реакцию с фосфитом с образованием эфира метилфосфоновой кислоты (140). Известное в литературе значение  $\delta_r$  для атома фосфора в соединении (140) составляет 35 м.д. [112].



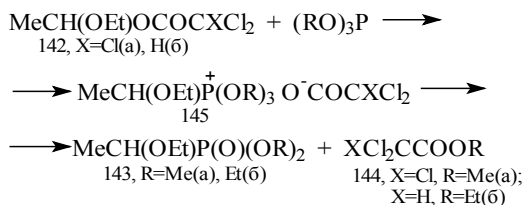
Чтобы исходный ацилаль (138б-в) не оставался в реакционной массе, во взаимодействие с ним вводили 1.2 мольный эквивалент фосфита. В глубоком вакууме метилфосфоновый эфир (140) и другие летучие продукты удаляли в ловушку, охлажденную жидким азотом. Перегонкой конденсата из ловушки получали О,О-диметилметилфосфонат (140). Так как моноацилалы карбоновых кислот легко гидролизуются [105], соединение (139) подвергалось гидролизу в аналогичных условиях. Были получены фосфорилированные уксусные кислоты. Ранее они синтезировались окислением соответствующих альдегидов [113]. Разработанный нам новый метод расширяется ассортимент способов получения этих довольно труднодоступных веществ.

Так как связь С-Сl менее поляризована по сравнению со связями С-Br и С-J, а этоксильная группа является значительно менее электроноакцепторной, чем  $\text{CCl}_3\text{COO-}$  и  $\text{CHCl}_2\text{COO-}$  группы, моноацилалы трихлор- (142а) и дихлоруксусных (142б) кислот, в противоположность соединениям (120б) и (138а-в), должны быть менее склонными к превращениям по схемам реакции Перкова и классической реакции Михаэлиса-Арбузова. С другой стороны, подвижность трихлор- и дихлорэтановых групп довольно высока, чтобы реализовалось нуклеофильное замещение у метинового углерода моноацилала под действием триалкилфосфита, то есть происходила неклассическая реакция Михаэлиса-Арбузова. Реакция триметилфосфита с моноацилалом трихлоруксусной кислоты (142а) протекала со значительным экзотермическим эффектом. В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  реакционной массы наблюдали два синглетных резонансных сигнала при  $\delta_r$  27 и 1 м.д. (соотношение 1.5:1). В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  этой смеси, кроме других, обнаруживали интенсивный синглетный резонансный сигнал при  $\delta$  3.95 м.д., относящийся к протонам метилхлорацетата (144а). Перегонкой реакционной смеси выделяли три фракции, первая из которых состояла из триметилфосфата (125а,  $\delta$  3.67 м.д., J 11 Гц,  $\text{POMe}$ ;  $\delta_r$  1 м.д.) третья – из О,О-диметил-1-этоксиэтилфосфоната (143а), вторая – из смеси соединений (143а) и (125а) в соотношении (1.3:1.0).

Реакция триэтилфосфита с моноацилалом дихлоруксусной кислоты (142б) протекала с незначительным экзотермическим эффектом. В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  реакционной смеси обнаруживали два синглетных резонансных сигнала при  $\delta_r$  24 и 1 м.д. (соотношение 1.4:1.0), которые отнесли к атомам фосфора О,О-диэтил-1-этоксиэтилфосфоната (143б) и триэтилфосфата (125б). Перегонкой реакционной массы в вакууме был выделен этилдихлорацетат (144б). К сожалению вакуум-перегонкой не удалось полностью разделить соединения (143б) и (125б). Получились фракции, содержащие эти соединения в различных соотношениях. В основной фракции, кипящей при 98-103° С (10 мм рт.ст.), согласно данным спектра ЯМР  $^{31}\text{P}$ , эти вещества содержались приблизительно в равных количествах (синглетные резонансные сигналы  $\delta_r$  24 и 1 м.д. одинаковой интенсивности). В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  этой фракции имеются резонансные сигналы, соответствующие протонам этих соединений. Исходя из строения основных продуктов реакции (143а-б) и (144а-б),



можно полагать, что они образуются в результате нуклеофильного замещения у метинового углерода ацилалля, то есть при протекании данного взаимодействия по схеме неклассической реакции Михаэлиса-Арбузова [114-115].



При нуклеофильной атаке триалкилфосфитом электрофильного метинового углерода ацилалля образуется квазифосфониевая соль (145), которая стабилизируется в результате дезалкилирования под действием три- или дихлорацетатного аниона. Косвенным подтверждением возможности протекания такого процесса является также то, что альдегид, активированный триалкилфосфитом (первичный биполярный ион), взаимодействует с соединениями (142а-б) исключительно по метиновой группе (5.3.2.4). К сожалению, хотя триалкилфосфат является одним из основных продуктов реакции, пока трудно дать описание маршруту его образования.

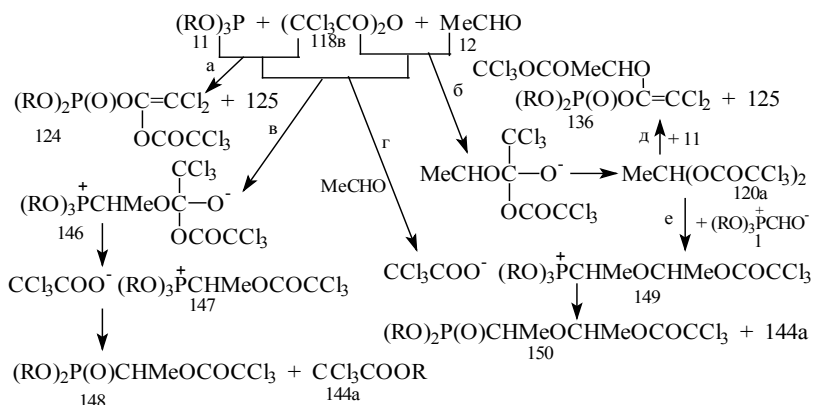
Таким образом, эксперименты подтвердили возможность протекания реакций триалкилфосфитов с ацилаллями галогензамещенных уксусных кислот по всем трем электрофильным центрам. Реализация того или иного маршрута взаимодействия зависит от типа ацилалля, числа и природы галогена.

#### 4.3.2.3 Реакции галогензамещенных уксусных ангидридов с триалкилфосфитами в присутствии уксусного альдегида

При изучении поведения тройной смеси «триалкилфосфит + альдегид + галогензамещенный ангидрид» мы опирались на результаты экспериментов по взаимодействию в тройной смеси с участием незамещенного ангидрида (раздел 4.3.1), а также по реакции триалкилфосфитов с соединениями (118а б) (раздел 4.3.2.1). Исходя из них можно было предположить образование продуктов (124), (125), (136), (144), (82) и (84) по маршрутам (а), (в) и (г). Обнаружение их в реакционной смеси или в отдельных фракциях не должно представлять больших трудностей, так как положение и характер

резонансных сигналов а спектрах ЯМР для атомов фосфора и протонов были установлены в вышеописанных разделах. Реакция проводилась при соотношениях исходных веществ (11), (12) и (118в) как 1:1:1 и 1.5:1.0:1.1 [101].

К охлажденному до 2<sup>0</sup> С триметилфосфиту добавляли этаналь, к этой смеси по каплям добавляли трихлоруксусный ангидрид (соотношение 1:1:1). Взаимодействие протекало с сильным экзотермическим эффектом. Поэтому добавление ангидрида проводили при охлаждении – при температуре 10<sup>0</sup> С.



На следующий день легколетучие продукты удаляли в вакууме в ловушку, охлажденную жидким азотом, и оставшуюся массу подвергали вакуум-перегонке. Были собраны три фракции в широких пределах температур. Согласно данным спектров ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>31</sup>Р первая фракция состояла из веществ (125а) и (120а) в соотношении 2:1, вторая фракция – из продуктов (124) и (148), третья фракция – из продуктов (124) и (148) в соотношении 3:1. Перегонкой конденсата из ловушки с жидким азотом был выделен метилтрихлорацетат (144а). Таким образом, при соотношении реагентов 1:1:1 главными маршрутами реакции являются взаимодействие соединений (11) и (118а) по Перкову (маршрут а) и ангидрида(118в) с альдегидом (12) (маршрут б). Модельная реакция между соединениями (12) и (118в) в условиях общей реакции также приводит к диацеталу (120а). Неожиданным было отсутствие в реакционной смеси неопределенного фосфата (136): отсутствие в спектре ЯМР <sup>1</sup>Н сигналов при δ 5.85 м.д. к (СН, J 5 Гц) и δ 1.25 м.д. д (СНМе, J 5 Гц), который мог бы

образоваться по маршруту (д), как было показано в разделе 4.3.2.2, модельная реакция между соединениями (11) и (120а) протекает в мягких условиях. Причиной этого оказалось значительное различие в скоростях взаимодействия, так как в конкурентной реакции соединений (118а) и (120б) с триалкилфосфитом более активным оказался ангидрид (118а), и он образовывал фосфаты (124) и (125), а диацеталь (120а) практически оставался без изменений. Обнаруживается также маршрут (в), где вместе взаимодействуют все три реагента. Однако, вклад этого маршрута в общую схему реакции значительно меньше. Очевидно, первоначальный биполярный ион (1) ацилируется ангидридом (118а) и через ионы (146) и (147) образуется трихлорацетат фосфорилированного спирта (148) и метилтрихлорацетат (144а). Следует так же отметить, что в реакционной смеси не обнаруживается ацетат (150) (маршрут г), который мог бы образоваться через соль (149) при вовлечении во взаимодействие второй молекулы альдегида, как это имеет место при использовании ангидрида незамещенной карбоновой кислоты (раздел 4.3.1). Причиной этого, видимо, является более быстрое ацилирование биполярного иона (1) и образование иона (146), нежели его реакции со второй молекулой альдегида ввиду большей реакционной способности трихлоруксусного ангидрида по сравнению с уксусным. Следует заметить, что соединение (150) не образуется даже при использовании трехкратного избытка уксусного альдегида. Альтернативным маршруту (г) является взаимодействие смеси соединений (11) и (12) с диацеталем (120а) (маршруте е), где биполярный ион (1) участвует в нуклеофильном замещении у метинового углерода продукта (120а). Однако в модельной смеси реагентов (11), (12) и (120 а) альдегид в реакцию не вовлекается, а имеет место взаимодействие фосфита с диацеталем (120а) по Перкову (маршрут д).

Мы предположили, что при изменении соотношения исходных соединений могут измениться вклады отдельных маршрутов в общую схему изучаемой реакции. Причем, некоторые маршруты реакции могли полностью подавляться. Например, при использовании избытка фосфита можно было ожидать подавления маршрута (б), по которому образуется диацеталь (120а).

Реакцию при соотношении исходных реагентов (11), (12) и (118а) как 1.5:1:1 проводили аналогично взаимодействию в соотношении 1:1:1. Перегонкой конденсата из ловушки, охлажденной

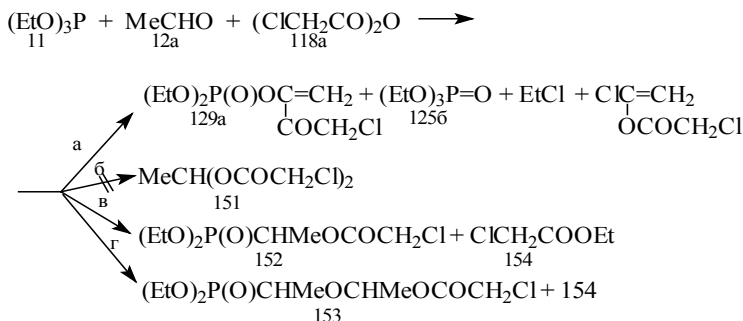
жидким азотом, в индивидуальном виде выделяли метилтрихлорацетат (144а,  $\delta$  3.95 м.д. с). Вакуум-перегонкой реакционной массы получили три фракции. Согласно данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$ , первая фракция состоит из триметилфосфата ( $\delta_{\text{P}}$  1 м.д.) и О,О-диметилметилфосфоната (140,  $\delta_{\text{P}}$  34 м.д.,  $\delta$  1.25 м.д. д, (P – Me, J 17.5 Гц) в соотношении 7:1 и незначительной примеси трихлорацетата (144а,  $\delta$  3.95 м.д. с). Вторая и третья фракции состоят из соединений (148,  $\delta_{\text{P}}$  22 м.д.,  $\delta$  5.2 м.д. дк,  $\delta$  3.75, 3.80 м.д. д,  $\delta$  1.45 м.д. дд) и (124,  $\delta_{\text{P}}$  4 м.д.,  $\delta$  3.75, 3.80 м.д. д) в соотношениях 3:1 и 1:1.4, соответственно. Если учесть, что вес третьей фракции в 2.2 раза больше второй, то, видимо, эти продукты образуются приблизительно в равных количествах. Во второй фракции в очень незначительно количестве содержится диацеталь (120а,  $\delta$  6.95 м.д. к, J 5 Гц,  $\delta$  1.68 м.д. д, J 5 Гц).

Таким образом, при данном соотношении реагентов маршрут (б) почти полностью подавляется, и в реакционной смеси появляется новый продукт - соединение (140), которое, видимо, образуется при взаимодействии избытка триметилфосфита с метилхлоридом из маршрута (а).

Так как трихлоруксусный ангидрид довольно сильно отличается по своей электрофильной реакционной способности от монохлоруксусного (118а), использование последнего в тройной системе может привести к изменению маршрутов реакции и их вкладов в общую схему. Взаимодействие в системе «триэтилфосфит + уксусный альдегид + монохлоруксусный ангидрид» проводили в аналогичных условиях (к смеси фосфита и альдегида по каплям добавляли ангидрид) в соотношении 1:1:1. В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  реакционной смеси после отсасывания легколетучих продуктов наблюдается интенсивный резонансный сигнал при  $\delta_{\text{P}}$  21 м.д. и слабые сигналы с  $\delta_{\text{P}}$  23, 4 и 1 м.д., относящиеся к атомам фосфора в соединениях (152), (153), (129а) и (125б). По интегральным интенсивностям резонансных сигналов для характерных протонов первых трёх соединений ( $\delta$  5.05 м.д. дк, РСН, J10.0 и 7.5 Гц;  $\delta$  6.0 м.д. к, СНО<sub>2</sub>, J 5 Гц и  $\delta$  7.5 м.д. д, =СН<sub>2</sub>, J 5 Гц) соотношение их в реакционной смеси составляет 9.2:3.4:1.0. Вакуум-перегонкой реакционной массы получили три фракции, кипящие в широких пределах температур. По данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  первая фракция состоит из триэтилфосфата (125б) и соединения (152) в

соотношении 4:1, вторая фракция – из продуктов (152), (153) и (129а) в отношении 12:3:1, третья фракция – из веществ (152), (153) и (129а) в соотношении 8:3:1. Таким образом, основным продуктом реакции является монохлорацетат (152). Вторым по содержанию в реакционной массе оказывается моноациаль фосфорилированного спирта и хлоруксусной кислоты (153). Соединения (125б) и (129а) образуются в относительно малых количествах.

Вышеприведенный результат экспериментальных исследований свидетельствует о том, что диацеталь (151) отсутствует в реакционной массе, то есть, в отличие от реакции с трихлоруксусным ангидридом, маршрут (б) не реализуется.

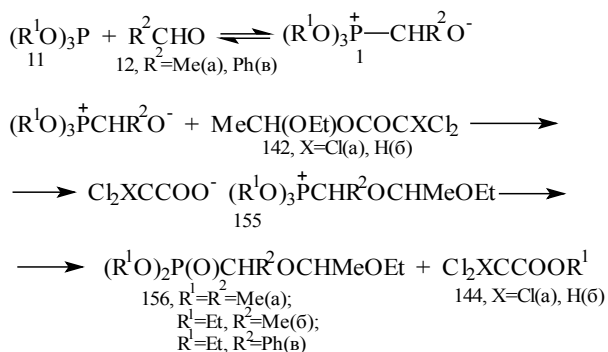


Модельное взаимодействие между соединениями (118а) и (12) в условиях общей реакции также протекает. С другой стороны, как и в случае незамещенного уксусного ангидрида, имеет место образование хлорацетата фосфорилированного в спиртовом фрагменте полуацетала (153) (маршрут г). Это свидетельствует о том, что альдегид по своей электрофильной реакционной способности оказывает конкуренцию монохлоруксусному ангидриду в реакции с биполярным ионом (1), что не наблюдается в случае трихлоруксусного ангидрида. В то же время в реакции ангидридов (118а) и (118в) в тройной смеси имеются общие маршруты: одновременное взаимодействие всех трех реагентов с образованием замещенных ацетатов фосфорилированных спиртов (148) и (152) (маршрут г) и реакция фосфитов с хлорзамещенными ангидридами по Перкову (маршрут а). Следует так же отметить, что в случае монохлоруксусного ангидрида маршрут (а) вносит незначительный вклад в общую схему реакции. Это, видимо, связано с меньшей склонностью к изомеризации первоначального биполярного иона (1) в новый ион (5).

Таким образом, хотя и имеются различия в маршрутах реагирования в тройных системах с участием ангидридов незамещенной карбоновой кислоты и моно- и трихлоруксусных кислот, обусловленные различием их электрофильной реакционной способности и наличием подвижного хлора, у них есть общий маршрут (в), где одновременно взаимодействуют все три реагента и все ангидриды выступают в виде дополнительного электрофила. Поэтому обнаруженные нами новые реакции имеют полную аналогию с реакцией Бирума, что позволяет нам называть их ее новыми вариантами.

#### 4.3.2.4. Взаимодействие моноацилей галогензамещенных уксусных кислот с триалкилфосфитами в присутствии альдегидов

В разделе 4.3.2.2. было показано, что одним из главных маршрутов взаимодействия триалкилфосфитов с моноацилями ди- и трихлоруксусной кислот является нуклеофильное замещение у метинового углерода ацилала. Мы предположили, что при введении в эту систему альдегида в качестве третьего реагента, образующийся биполярный ион (1) так же будет вступать в нуклеофильное замещение у метинового углерода. Реакция должна завершиться образованием фосфорилированных в спиртовом фрагменте ацеталей и алкилди- и трихлорацетатов (144 а-б).



К охлажденной смеси соединений (142а) и (12) добавляли по каплям триэтилфосфит (11б). Наблюдался довольно сильный экзотермический эффект. В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  реакционной массы наблюдается единственный резонансный сигнал с  $\delta_p$  23 м.д. ( $\text{R}^2 = \text{Me}$ )

или  $\delta_p$  21 м.д. ( $R^2=Ph$ ). Перегонкой реакционной смеси в вакууме получали 2 фракции. Дополнительной перегонкой первой фракции был выделен в индивидуальном виде этилтрихлорацетат (144б). Вторая фракция по данным спектров ЯМР  $^1H$  и  $^{31}P$  представляла продукт (156б) или (156в) [101].

Реакцию с моноациалем дихлоруксусной кислоты проводили аналогично выше описанному. Реакция протекала со слабым экзотермическим эффектом. В спектре ЯМР  $^{31}P$  смеси обнаруживается единственный резонансный сигнал с  $\delta_p$  26 м.д. Дополнительной перегонкой первой фракции в индивидуальном виде был выделен метилдихлорацетат (144б). Вторая фракция представляла соединение (156б) в индивидуальном виде.

Таким образом, из экспериментов следует, что реакция между триалкилфосфитом, альдегидом и моноациалем хлорзамещенных уксусных кислот практически протекает по одному маршруту, который приводит к фосфорилированным в спиртовом фрагменте ацеталам (156) и алкилди- и трихлорацетатам (144). Их образование можно представить следующим образом: взаимодействие соединений (11) и (12) приводит к биполярному иону (1), который, вступая в нуклеофильное замещение у метинового углерода моноацетала, приводит к квазифосфониевой соли (155). Последняя стабилизируется, превращаясь в соединения (156) и (144). Ранее ацетали (156) синтезировались, в основном, присоединением 1-фосфорилированных спиртов к алкилвиниловым эфирам. Главным ограничением этого метода является довольно бедный набор синтезированных в индивидуальном виде спиртов. Найденный в этой работе способ минует стадию синтеза фосфорилированного спирта и поэтому лишен этих ограничений. Соединение (156в) является новым ацеталем, синтезированным по разработанному в данной работе способу [101].

Таким образом, нами впервые показано, что в трехкомпонентных системах « триалкилфосфит + альдегид + электрофил » в качестве последнего можно использовать ангидриды незамещенных, монохлор и трихлорзамещенных уксусных кислот и моноацетали ди- и трихлорзамещенных уксусных кислот. Все эти обнаруженные нами новые реакции можно объединить, как новые варианты реакции Бирума.

## 5. Описание экспериментов

### 5.1. Фосфорилированные алкилдихлорфосфиты и их свойства.

#### 5.1.1 Синтез несимметричных ацеталей с фосфорной функцией в спиртовом фрагменте О,О-диметил-1-[1-(этоксизтокси)этил]фосфонат (29б) (общая методика)

В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, термометром, помещали 65 г (0.9 моль) винилэтилового эфира (50% избыток). К нему по каплям прибавляли 89 г (0.58 моль) О,О-диметил-1-гидроксиэтилфосфоната с 2-3 каплями концентрированной соляной кислоты или 30% раствора хлористого водорода в спирте. Поддерживалась такая скорость прикапывания, чтобы температура реакционной смеси повышалась постепенно и к концу реакции была не выше 40-45°C. Реакционную смесь перемешивали еще в течение одного часа и оставляли на ночь. Избыток винилэтилового эфира удаляли и остаток дважды перегоняли в вакууме. Выделяли 115 г (88%) О,О-диметил-1-[1-(этоксизтокси)этил]фосфоната (29б, таблица 3). По аналогичной методике получены остальные несимметричные ацетали с фосфорной функцией в спиртовом фрагменте, константы которых сведены в таблицу 3.

#### *О,О – диэтил – 2-[1-(1-этоксизтокси)этил]фосфонат (30а) (типовая методика)*

К 11.87 г (0,165 моль) винилэтилового эфира по каплям добавляли 20.0 г (0.109 моль) О,О-диэтил-2-гидроксиэтилфосфоната с 2 каплями концентрированной соляной кислоты. Скорость прибавления регулировали таким образом, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 35°C. Реакционную массу выдерживали при 20°C в течение 10 часов. В вакууме удалили непрореагировавший винилэтиловый эфир. Вакуум-перегонкой выделяли 23.25 г (83%) продукта (30а, таблица 3). Данные спектров ЯМР  $\delta$ , м. д., J, Гц), Н: 1.15 т (3Н, 7,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Me}$ ), 1.30 т (6Н, 7,  $\text{POCH}_2\text{Me}$ ) 1.95дт (2Н, 7.0, 18.5,  $\text{POCH}_2$ ), 3.50 м (4Н,  $\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ),  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Me}$ ), 4.03 квинтет (4Н, 7, 7,  $\text{POCH}_2\text{Me}$ ), 4.63 к (1Н, 5.2, СН). Аналогичным образом синтезировали другие ацетали, содержащие фосфорильную группу в положении -2 в спиртовом фрагменте (30б-г, таблица 3).



### 5.1.2 Синтез фосфорилированных алкилдихлорфосфитов

#### *О,О-диметилфосфорилметилдихлорфосфит (28а)*

В четырехгорлую колбу помещали 34.3 г (0.25 моль) треххлористого фосфора и при перемешивании по каплям прибавляли 21.2 г (0.1 моль) диметил-(I-этокси)этоксиметилфосфоната, поддерживая температуру смеси - 10 ÷ - 8°C. Реакционную массу перемешивали в течение одного часа при температуре не выше 10°C. После удаления легколетучих двухкратной перегонкой в вакууме выделяли 21 г (87 %) продукта (28а, табл. 1).

#### *О-метилэтилфосфонилметилдихлорфосфит (28з)*

Аналогично предыдущему из 41.1 г (0.3 моль) треххлористого фосфора и 19.1 г (0.085 моль) О-метил-(I-этокси)этоксиметилэтилфосфината получали 20.9 г (94%) продукта, идентифицированного в сыром виде как О-метилэтилфосфонилметилдихлорфосфит (28з таблица 1).

#### *I-О,О-диэтилфосфорилэтилдихлорфосфит (28д)*

а. К 32.4 (0.23 моль) треххлористого фосфора по каплям добавляли 22.1 г (0.079 моль) О,О-диэтил-1[(I-бутоксидэтокси)этил]фосфоната при 10-15°C. Реакционную массу выдерживали при 20°C в течение 0.5 часа. Вакуум-перегонкой выделяли 20.3 г (91%) продукта (28д), т. кип. 82°C (0.06 мм.рт.ст.),  $d_4^{20}$  1.2887,  $n^{20}$  1.4680. Литературные данные [59]: выход 89%, т. кип. 82-83°C (0.06 мм.рт.ст.),  $d_4^{20}$  1.2893,  $n^{20}$  1.4680.

б. (типовая методика) К 12.75 г (0.092 моль) треххлористого фосфора по каплям добавляли смесь 10.00 г (0.060 моль) триэтилфосфита и 2.04 г (0.046 мол) уксусного альдегида при 10-20°C. Реакционную массу выдерживали в течение I часа при 20°C и I часа при 50-60°C. После удаления в вакууме избытка исходных, вакуум-перегонкой выделяли 7.8 г (61.0%) продукта (28д, таблица 1)

*I-O,O-диэтилфосфорил- I-O,O-  
диметилфосфорилэтилдихлорфосфит (36б)*

К 2.55 г (0.019 моль) треххлористого фосфора по каплям добавляли смесь 2.00 г (0.0012 моль) триэтилфосфита и 1.41 г (0.009 моль) О,О-диметилацетилфосфоната при 10-30°C. Реакционную массу выдерживали при 20°C в течение 1 часа и при 50-60°C в течение 0.5 часа. Продукт реакции идентифицирован в неочищенном виде после удаления летучих продуктов в вакууме (таблица 5).

*I-O,O-диэтилфосфорилциклогексилдихлорфосфит (34 г)  
(типовая методика)*

К 7.38 г (0.054 моль) треххлористого фосфора по каплям добавляли смесь 5.81 г (0.035 моль) триэтилфосфита и 2.64 г (0.027 моль) циклогексанона при 10-25 °С. Реакционную массу выдерживали при 20°C в течение 1 часа. Продукт реакции идентифицировали в неочищенном виде после удаления всех летучих продуктов в глубоком вакууме (таблица 5).

Аналогично вышеописанному были синтезированы другие фосфорилированные ди-хлорфосфиты (34а-в) у которых  $\alpha$ -углеродный атом входит в состав пяти- или шестичленного цикла (таблица 5).

### **5.1.3 Реакции со сложными эфирами кетокислот**

*Взаимодействие этилового эфира пировиноградной кислоты с  
триметилфосфитом и трихлоридом фосфора*

К смеси 13.75 г (0.1 моль)  $\text{PCl}_3$  и 5.8 г (0.05 моль) этилового эфира пировиноградной кислоты добавляли по каплям 6.7 г (0.05 моль) триметилфосфита при 10-20° С. Реакционную смесь перемешивали в течение 1,5 часов при комнатной температуре. Удаляли легколетучие продукты в глубоком вакууме. Остаток представлял собой этил-2-О,О-диметилфосфорил-2-(дихлорфосфинокси)пропаноат (40б, таблица 5). Перегонкой его в вакууме получали 19.45 г (53.8 %) этил-4-метокси-5-метил-2-хлор-1,3,2-диоксадифосфоланкарбоксилата-5 (78 д, таблица 11).

*Взаимодействие метилового эфира пировиноградной кислоты с  
триметилфосфитом и трихлоридом фосфора*

Аналогично предыдущему, из 23.55 г (0.17 моль)  $\text{PCl}_3$ , 11,3 г (0,09 моль) метилового эфира пировиноградной кислоты и 13.73 г (0.11 моль) триметилфосфита получали 33 г (96 %) неочищенного соединения (40а, таблица 5). Перегонкой его получали 16.9 г (61 %) продукта (78 г, таблица 11).

*Взаимодействие этилового эфира пировиноградной кислоты с  
триэтилфосфитом и трихлоридом фосфора*

Аналогично предыдущему, из 13.75 г (0.1 моль)  $\text{PCl}_3$ , 5.8 г (0,05 моль) этилового эфира пировиноградной кислоты и 8.31 г (0.05 моль) триэтилфосфита получали 17.2 г (97 %) неочищенного соединения (40г, таблица 5).

*Взаимодействие нитрила пировиноградной кислоты с  
триметилфосфитом и трихлоридом фосфора*

Аналогично предыдущему, из 3.45 г (0.05 моль) нитрила пировиноградной кислоты, 13.75 г (0.1 моль)  $\text{PCl}_3$  и 6.2 г (0.05 моль) триметилфосфита, после удаления легколетучих компонентов в вакууме, получали 13.5 г (96.4 %) неочищенного 2-О,О-диметилфосфорил -2-(дихлорфосфинокси)пропаннитрила (40в). Перегонкой в вакууме выделяли 8.91 г (63 %) вещества (40в, таблица 5).

*Взаимодействие нитрила пировиноградной кислоты с  
триэтилфосфитом и трихлоридом фосфора*

Аналогично предыдущему, из 3.45 г (0.05 моль) нитрила пировиноградной кислоты, 13.75 г (0.1 моль)  $\text{PCl}_3$  и 8.3 г (0.05 моль) триэтилфосфита, после удаления легколетучих компонентов в вакууме, получали 14.8 г (96.1 %) неочищенного 2-О,О-диэтилфосфорил -2-(дихлорфосфинокси)пропаннитрила (40 д). Перегонкой в вакууме выделяли 12.4 г (81 %) вещества (40д, таблица 5).

*Взаимодействие этилового эфира пировиноградной кислоты с  
пирокатехинхлорфосфитом и триметилфосфитом.*

К смеси 4.65 г (0.026 моль) ПХФ и 2.9 г (0.025 моль) этилового эфира пировиноградной кислоты прибавляли по каплям 3.1 г (0.025

моль) триметилфосфита при 5-10° С. Перемешивали при комнатной температуре 2 часа, отгоняли легколетучие продукты в глубоком вакууме. Перегонкой в вакууме получали 7.46 г (82 %) этил-2-О,О-диметилфосфорил-2-(4,5-бензо-1,3,2-диоксафосфоленил-2-окси)пропаноата (40е, таблица 6).

*Взаимодействие этил-4-метокси-5-метил-2-хлор-1,3,2-диоксиадифосфоланкарбоксилата-5 с диметиламином в присутствии триэтиламина*

К 8.2 г (0,03 моль) соединения (78 г), растворенного в 65 мл диэтилового эфира, добавляли по каплям смесь 1.35 г (0.03 моль)  $\text{Me}_2\text{NH}$  и 3.03 г (0.03 моль)  $\text{Et}_3\text{N}$  при температуре 10-12° С. Оставляли на ночь в холодильнике. Отфильтровывали солянокислый триэтиламин, промывали его эфиром. Удаляли растворитель и перегонкой в вакууме получали 6.4 г (75 %) этил-2-(диметиламино)-4-метокси-5-метил-4-оксо-1,3,2-диоксиадифосфоланкарбоксилата-5 (85з, таблица 11)

Аналогично, с использованием метанола синтезировали соединение (85ж, таблица 11).

*Взаимодействие ацетоуксусного эфира с триэтилфосфитом и  $\text{PCl}_3$ .*

К смеси 4 г (0.03 моль) ацетоуксусного эфира и 5 г (0.03 моль) триэтилфосфита прибавляли по каплям 4.12 г (0.03 моль)  $\text{PCl}_3$  в токе инертного газа при 20° С. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 часа при комнатной температуре. Отгоняли легколетучие продукты в глубоком вакууме при 50° С в бане. Получали 10.45 г (95 %) неочищенного этил-3-(дихлорфосфинокси)-3-диэтоксифосфорилбутаноата (43а, таблица 5).

Аналогичным образом проводили реакцию ацетоуксусного эфира с триэтилфосфитом и пирокатехинхлорфосфитом. После отгонки легко летучих в глубоком вакууме продукт подвергали тонкоплочной молекулярной перегонке. Получали 10.82 г (89 %) этил-3-(4,5-бензо-1,3,2-диоксафосфоленил-2-окси)-3-диэтоксифосфорилбутаноата (43б, таблица 6). Характеристики спектров ЯМР представлены в таблице 8.

*Взаимодействие соединения (43а) с триэтилортоформиатом.*

К 4.8 г (0.03 моль) ортомуравьиного эфира, охлажденного до 10<sup>0</sup>С, добавляли по каплям охлажденный эфирный раствор 4.8 г (0.013 моль) соединения (43а) в токе инертного газа. Постепенно поднимали температуру реакционной смеси до комнатной и перемешивали ее в течение 2-х часов. После отгонки в глубоком вакууме легколетучих продуктов и молекулярной перегонки получали 3.39 г (56.3 %) этил-3-[(диэтоксиметил)этоксифосфорилокси]-3-диэтоксифосфорилбутаноата (94о, таблица 17).

*Взаимодействие хлорацетоуксусного эфира с треххлористым фосфором и триметилфосфитом.*

Смешивали 4.1 г (0.03 моль) очищенного от примеси HCl треххлористого фосфора с 4.89 г (0.03 моль) хлорацетоуксусного эфира и к этой смеси при температуре 12-14<sup>0</sup>С добавляли по каплям 3.70 г (0.03 моль) триметилфосфита. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 часа. В спектре ЯМР <sup>31</sup>P реакционной смеси наблюдались сигналы при δ 204, 182, 166 и 18 м.д. После отгонки легколетучих примесей в глубоком вакууме в спектре ЯМР <sup>31</sup>P смеси обнаруживались два сигнала при δ 204 и 18 м.д. Получено 6.87 г (61.3 %) неочищенного этил-3-(дихлорфосфинокси)-3-диметоксифосфорил-2-хлорбутаноата (43г, таблица 5).

*Взаимодействие соединения (43 г) с триэтилортоформиатом.*

К эфирному раствору 4.5 г (0.012 моль) фосфоната (43 г) добавляли по каплям 4.45 г (0.03 моль) ортомуравьиного эфира при 5-7<sup>0</sup> С. Реакционную массу перемешивали в течение 2-х часов, постепенно поднимая температуру до комнатной. Отгоняли легколетучие компоненты в глубоком вакууме. Молекулярной перегонкой получали 3.27 г (58.3 %) этил-3-[(диэтоксиметил)этоксифосфорилокси]-3-диметоксифосфорил-2,2-дихлорбутаноата (94з, таблица 17).

Аналогично из 16.5 г (0.012 моль) PCl<sub>3</sub>, 1.49г (0.012 моль) триметилфосфита, 2.39 г (0.012 моль) дихлорацетоуксусного эфира и 4.45 г (0.03 моль) триэтилортоформиата получали 3.52 г (58%) этил-3-диметоксифосфорил-3-[(диэтоксиметил)этоксифосфорилокси]-2,2-дихлорбутаноата (94и, таблица 17).

### 5.1.4 Взаимодействие с кетоацетальями, кетокетальями, альдегидкетальями

#### *Взаимодействие 1,1-диметоксипропанона с треххлористым фосфором и триметилфосфитом*

К 14.4 г (0.126 моль) треххлористого фосфора, заранее очищенного от примесей HCl перегонкой над Et<sub>2</sub>NPh, прибавляли по каплям смесь 9.96 г (0.084 моль) 1,1-диметоксипропанона и 10.47 г (0.084 моль) триметилфосфита при 8-10<sup>0</sup> С. Смесь перемешивали в течение 1 часа при 20<sup>0</sup> С. После удаления легколетучих продуктов в глубоком вакууме получали 23.6 г (86 %) неочищенного О,О-диметил[1-метил-1-(дихлорфосфинокси)-2,2-диметоксиэтил]фосфоната (54а). Данные его спектров ЯМР представлены в таблице 7.

#### *Взаимодействие соединения (54а) с триэтилортоформиатом.*

К 12 г (0.08 моль) ортомуравьиного эфира добавляли по каплям 10.65 г (0.03 моль) охлажденного фосфоната (54а) при 7-10<sup>0</sup> С. Перемешивали 1 час при 20<sup>0</sup> С, отгоняли избыток ортомуравьиного эфира, очищали продукт от примесей легколетучих компонентов на установке для молекулярной разгонки ( температура спирали 110-115<sup>0</sup> С (0.05 мм рт. ст.)). Получали 10.8 г (86 %) О,О-диметил[1-(диэтоксиметилэтоксифосфорилокси)- 1-метил-2,2-диметоксиэтил]фосфоната (94к, таблицы 17 и 18).

#### *Взаимодействие соединения (54а) с метанолом.*

К эфирному раствору 2.06 г (0.064 моль) метанола и 7.12 г (0.07 моль) триэтиламина добавляли по каплям 10.5 г (0.03 моль) эфирного раствора соединения (54 а) при 0-5<sup>0</sup> С. Реакционную смесь оставляли на ночь. Отфильтровывали соль солянокислого триэтиламина, отгоняли эфир и остаток подвергали молекулярной разгонке. Получали 8.5 г (89 %) О,О-диметил[1-метил-1-(диметоксифосфинокси)-2,2-ди-метоксиэтил]фосфоната (88ж).

#### *Взаимодействие соединения (54а) с диэтиламином.*

К эфирному раствору смеси 10.12 г (0.1 моль) триэтиламина и 7.31 г (0.1 моль) диэтиламина добавляли по каплям 16 г (0.05 моль) эфирного раствора соединения (54а) при 5-10<sup>0</sup> С. Смесь оставляли на

ночь. Отфильтровывали выпавший осадок, отгоняли эфир, остаток подвергали молекулярной разгонке. Получали 17.5 г (87 %) О,О-диметил[1-метил-1-бис(диэтиламино)фосфинокси-2,2-диметоксиэтил]фосфоната (89б, таблица 14 и 15).

*Взаимодействие соединения (54а) с хлором.*

В 85 мл охлажденного бензола растворяли 27.2 г (0.067 моль) соединения (54 а) и пропускали хлор в соотношении 1:1.2, при температуре 5-10<sup>0</sup> С. После удаления бензола и молекулярной перегонки было получено 20.7 г (87 %) О-метилхлор[1-метил-1-(дихлорфосфорилокси)-2,2-диметоксиэтил]фосфоната (71в, таблица 9 и 10).

*Взаимодействие 2-этоксипропан-1-ола с пирокатехинхлорфосфитом и триметилфосфитом.*

К смеси 2.7 г (0.023 моль) 2-этоксипропан-1-ола и 2.9 г (0.023 моль) триметилфосфита добавляли по каплям 4.13 г (0.023 моль) пирокатехинхлорфосфита при 12-15<sup>0</sup> С. Реакционную смесь перемешивали 1 час при 25<sup>0</sup> С. После удаления примесей легколетучих продуктов в глубоком вакууме при 80<sup>0</sup> С остаток 7.4 г (89 %) представлял собой неочищенный О,О-диметил[1-метил-1-(4,5-бензо-1,3,2-диоксафосфоленил-2-окси)-2-этоксипропан-2-ил]фосфонат (48а, таблицы 6 и 8).

*Взаимодействие диметилкетала фенилглиоксала (62) с пирокатехинхлорфосфитом и триметилфосфитом.*

К смеси 7 г (0.0382 моль) диметилкетала фенилглиоксала и 4.8 г (0.038 моль) триметилфосфита при температуре 15<sup>0</sup> С добавляли по каплям 6.78 г (0.038 моль) пирокатехинхлорфосфита. Реакционную смесь оставляли на ночь при комнатной температуре. В глубоком вакууме при 50<sup>0</sup> С в бане отгоняли легколетучие компоненты. Остаток 14.1 г (87 %) представляли собой неочищенный О,О-диметил[1-(4,5-бензо-1,3,2-диоксафосфоленил-2-окси)-2,2-диметокси-2-фенилэтил]фосфонат (63в, таблица 6).

*Взаимодействие диметилкетала фенилглиоксала с треххлористым фосфором и триметилфосфитом.*

К 7.2 г (0.052 моль) заранее очищенного от примесей НСl треххлористого фосфора добавляли по каплям смесь 5.9 г (0.047 моль)

триметилфосфита и 8.5 г (0.047 моль) диметилкеталя фенилглиоксала при 0° С. Перемешивали 1 час при этой же температуре. В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  наблюдались сигналы при  $\delta$  160 и 20 м.д. При охлаждении ледяной баней отгоняли легколетучие продукты в глубоком вакууме. Получили 16 г (85.4 %) неочищенного О,О-диметил[2,2-диметокси-2-фенил-1-(дихлорфосфинокси)этил]фосфоната (63 а, таблица 5). Данные спектров ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\delta$ , м.д.): 20 и 160. Соединение (63а) мало устойчиво, его на холоду разбавляли эфиром и вводили во взаимодействие с триэтилортоформиатом.

*Взаимодействие соединения (63 а) с триэтилортоформиатом*

К 14.8 г (0.1 моль) триэтилортоформиата добавляли по каплям 16 г (0.04 моль) эфирного раствора соединения (63 а) при 5-10 °С. Смесь перемешивали в течение 2 часов при комнатной температуре. После удаления легколетучих продуктов в глубоком вакууме на установке для молекулярной перегонки (температура спирали 108 °С). Получали 15.2 г (78%) О,О-диметил[2,2-диметокси-1-(дизтоксиметилэтоксифосфорилокси)-2-фенилэтил]фосфоната (94в, таблица 17). Данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$ , (м.д., J, Гц): 0.8 т(6H, 7.5,  $\text{MeCH}_2$ ), 3.25 к (4H, 7.5,  $\text{OCH}_2\text{Me}$ ), 3.8 квинтет (4H, 7.5, 7.5,  $\text{POCH}_2\text{Me}$ ), 3.35-3.50 м ( $\text{CHOMe}$ ), 4.50-4.75 м, (1H, CH), сигналы протонов  $\text{POMe}$  перекрываются сигналами протонов  $\text{OCH}_2\text{Me}$ .

*Взаимодействие 1-метокси-1-хлорпропана-2 с триметилфосфитом и треххлористым фосфитом.*

5.33 г (0.038 моль) очищенного от примесей HCl треххлористого фосфора смешали с 4.7 г (0.038 моль) 1-метокси-1-хлорпропана-2 и добавляли по каплям 4.7 г (0.038 моль) триметилфосфита при температуре 10-15° С. Реакционную смесь перемешивали 1.5 часа при этой же температуре и отгоняли в глубоком вакууме легко летучие продукты. Остаток 12.93 г (99.5 %) представлял собой неочищенный О,О-диметил[(1-дихлорфосфинокси)-1-метил-2-метокси-2-хлорэтил]фосфонат (52а, таблица 7). ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\delta$ , м.д.,  $\text{CCl}_4$ ): 204 и 20.

*Взаимодействие соединения (52 а) с триэтилортоформиатом.*

К 126 г (0.085 моль) ортомуравьиного эфира добавляли по каплям эфирный раствор 10.5 г (0.034 моль) фосфоната (52а) при температуре 5-7° С. Отгоняли эфир, затем легколетучие примеси удаляли на установке для молекулярной перегонки (температура



спирали 100-110<sup>0</sup> С). Получали 7.98 г (55 %). О,О-диметил[1-(дизтоксиметилэтоксифосфорилокси)-1-метил-2-метокси-2-хлорэтил]фосфоната (94д, таблицы 17 и 18).

*Взаимодействие соединения (52a) с хлором.*

Раствор 10 г (0.032 моль) соединения (52a) в 25 мл бензола насыщали 1,2-кратным избытком хлора при температуре 5-10<sup>0</sup>С, температуру реакционной смеси постепенно поднимали до комнатной и оставляли на ночь. Отгоняли бензол, легколетучие примеси и удаляли на установке для молекулярной разгонки (температура спирали 100-105<sup>0</sup>С). Получали 5.04 г (48 %). О-метилхлор[1-(дихлорфосфорилокси)-1-метил-2-метокси-2-хлорэтил]фосфоната (71г, таблицы 9 и 10).

*Взаимодействие соединения (52a) с метанолом.*

К эфирному раствору 6.50 г (0.0212 моль) вещества (52 а) и части 4.28 г (0.042 моль) триэтиламина добавляли по каплям эфирный раствор 1.34 г (0.042 моль) метанола и части триэтиламина при -10<sup>0</sup>С. Реакционную смесь перемешивали при 0<sup>0</sup> С, оставляли на ночь в холодильнике. Остаток отфильтровывали в токе инертного газа, отгоняли эфир и удаляли легколетучие примеси на установке для молекулярной перегонки (температура спирали 105-107<sup>0</sup> С). Получали 3.23 г (47.5 %) О,О-диметил[1-метил-1-(диметоксифосфорилокси)-2-метокси-2-хлорэтил]фосфоната (88з, таблица 14). ЯМР <sup>31</sup>Р ( $\delta$ , м.д., ССl<sub>4</sub>): 21, 136.

*Взаимодействие хлораля с триметилфосфитом и  
треххлористым фосфором*

При 12-15<sup>0</sup> С к смеси 9.8 г (0.06 моль) хлораля и 9.2 г (0.06 моль) треххлористого фосфора добавляли по каплям 8.3 г (0.06 моль) триметилфосфита. Реакционную смесь перемешивали 1 час при комнатной температуре. После отгонки легколетучих примесей в глубоком вакууме остаток 20.9 г (98 %) представлял собой неочищенный О,О-диметил[1-(дихлорфосфинокси)-2,2,2-трихлорэтил]фосфонат (52в, таблицы 5 и 7). Характеристики спектров ЯМР <sup>31</sup>Р ( $\delta$ , м.д., J, Гц, ССl<sub>4</sub>): 206 и 12 м.д.

*Взаимодействие соединения (52в) с триэтилортоформатом.*

К 14.15 г (0.095 моль) ортомуравьиного эфира охлажденного до 10<sup>0</sup>С прибавляли по каплям охлажденный эфирный раствор 11.7 г (0.038 моль) соединения (52в). Температуру реакционной смеси постепенно поднимали до комнатной. После удаления легколетучих примесей на установке для молекулярной перегонки (температура спирали 105<sup>0</sup>С) получали 12.25 г (75 %) О,О-диметил[1-(диэтоксиметилэтоксифосфилокси)-2,2,2-трихлорэтил]фосфоната (94г, таблица 17).

*Взаимодействие бромацетона с треххлористым фосфором и триметилфосфитом.*

3.8 г (0.027 моль) очищенного от примеси НСІ треххлористого фосфора смешали с 3.79 г (0.0276 моль) бромацетона и к полученной смеси по каплям добавляли 3.43 г (0.027 моль) триметилфосфита. После отгонки легколетучих продуктов в глубоком вакууме получали 9 г (96 %) О,О-диметил[2-бром-1-(дихлорфосфинокси)-1-метилэтил]фос-фоната (52б, таблицы 5 и 7).

### 5.1.5 Реакции с diketонами

*Взаимодействие диацетила с треххлористым фосфором и триметилфосфитом.*

15.9 г (0.115 моль) очищенного от примеси НСІ треххлористого фосфора смешивали с 6.64 г (0.077 моль) диацетила и к полученной смеси в токе инертного газа добавляли по каплям 9.54 г (0.077 моль) триметилфосфита при 5-7<sup>0</sup> С. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 2-х часов. После перегонки в вакууме получали две фракции. Первая фракция, 4.6 г (45 %), представляет собой 4,5-диметил-2-метокси-2-оксо-1,3,2-диоксафосфолен, т. кип. 78<sup>0</sup>С (0.05 мм рт. ст.), n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4290, Данные спектров ЯМР (δ, м.д., J, Гц) <sup>1</sup>Н: 1.7 с (6Н, Me), 3.8 д (3Н, 7.5, OMe); <sup>13</sup>С : 18.22 с (Me), 54.5 с (OMe), 132 с (Me); <sup>31</sup>Р: 12.

Вторая фракция, 6.6 г (50 %), т. кип. 88<sup>0</sup>С (0.08 мм рт. ст.), n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4218, δ<sub>p</sub> 170 и 18 м.д., представляла собой О,О-диметил(4-метил-5-метилен-2-хлор-1,3,2-диоксафосфоланил-4)фосфонат (66а). Данные спектров ЯМР (δ, м.д., J, Гц) <sup>1</sup>Н: 1.85 д (3Н, 15, Me), 3.75 и 3.80 д (6Н, 10.0, OMe), 4.75 и 5.05 м (2Н, = CH<sub>2</sub>); <sup>31</sup>Р: 170, 18.

*Взаимодействие соединения (66a) с диэтиламино.*

Смешали 2.5 г (0.034 моль) диэтиламина и 3.8 г (0.037 моль) триэтиламина в 15 мл эфира и к этой смеси добавляли по каплям 9.18 г (0.034 моль) продукта (66a), растворенного в эфире при 10-15°C. Реакционную смесь оставляли в холодильнике на 2-е суток. Осадок отфильтровали, отгоняли эфир. Получили 7.8 г (78 %) О,О-диметил[2-(диэтиламино)-4-метил-5-метил-1,3,2-диоксафосфоланил-4]фосфонат (666), т. кип. 118-120°C (0.05 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.4692. Найдено, % Р 20.94, N 4.57.  $C_{10}H_{21}P_2O_5N$ . Вычислено, % Р 20.84, N 4.70. Данные спектров ЯМР ( $\delta$ , м.д., J, Гц)  $^1H$ : 0.85 т (3H, 7.5,  $\underline{MeCH_2N}$ ), 1.85 д (3H, 15, Me), 2.56 квинтет (2H, 6.5, 6.5,  $\underline{MeCH_2N}$ );  $^{31}P$ : 150, 18.

*Взаимодействие монохлорацетилацетона с треххлористым фосфором и триметилфосфитом*

Смешивали 4.4 г (0.032 моль) предварительно очищенного от примеси HCl треххлористого фосфора с 4.29 г (0.032 моль) монохлорацетилацетона и к этой смеси при 10°C добавляли по каплям 3.97 г (0.032 моль) триметилфосфита. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 1.5 часов. Отгоняли легколетучие продукты в глубоком вакууме. В спектре ЯМР  $^{31}P$  легколетучих продуктов обнаруживали сигналы при  $\delta_r$  180 и 164 м.д., соответствующие атомам фосфора в  $MeOPCl_2$  и  $(MeO)_2PCl$ . В спектре ЯМР  $^{31}P$  остатка наблюдали сигналы при  $\delta_r$  204 и 18 м.д., соответствующие атомам фосфора О,О-диметил(1-(дихлорфосфинокси)-1-метил-3-оксо-2-хлорбутил)фосфоната (43e). Данные спектров ЯМР  $^{31}P$  ( $\delta$ , м.д.): 204 и 18.

*Взаимодействие соединения (43e) с триэтилортоформиатом*

К 5.7 г (0.038 моль) ортомуравьиного эфира добавляли по каплям эфирный раствор 5.5 г (0.015 моль) неочищенного продукта (43e) при 5-10°C. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 2-х часов. После удаления легколетучих продуктов на установке для молекулярной перегонки (температура спирали 103°C) получали 3.6 г (58 %) О,О-диметил[1-(диэтоксиметил)этоксифосфорил-окси]-1-метил-3-оксо-2-хлорбутил]фосфоната (94e, таблицы 17 и 18),  $\delta_r$  18 м.д. и 34 м.д.

Аналогично из 1.37 г (0.01 моль)  $PCl_3$ , 1.24 г (0.01 моль) триметилфосфита, 1.69 г (0.01 моль) дихлорацетилацетона и 3.7 г (0.025 моль) триэтилортоформиата получали 2.9 г (62%) О,О-

диметил[1-(диэтоксиметил)этоксифосфорилокси1-метил-3-оксо-2,2-дихлорбутил]фосфоната (94ж, таблица 17).  $\delta_p$  18 м.д. и 34 м.д.

### 5.1.6 Свойства фосфорилированных алкилдихлорфосфитов

#### *О,О-диметил(диметилфосфорилметил)фосфит*

К перемешиваемому раствору 12 г (0.05 моль) диметилфосфорилметилдихлорфосфита в 200 мл безводного эфира при температуре  $-8 \div -10^\circ\text{C}$  прибавляли по каплям смесь 3.2 г (0.1 моль) абсолютного метилового спирта и 10.1 г (0.1 моль) триэтиламина. Реакционную смесь выдерживали в течение 2 часов при комнатной температуре, отфильтровывали гидрохлорид триэтиламина, отгоняли эфир и остаток дважды перегоняли в вакууме. Получали 8.0 г (69%) продукта (88а, таблица 14).

#### *N, N, N',N' – тетраэтилдиамидо-I-(диэтилфосфорилэтил)фосфит (89 а)*

Аналогично предыдущему из 17.8 г (0.06 моль) I-диэтилфосфонэтилхлорфосфита, 18.4 г (0.25 моль) диэтиламина и 200 мл эфира получали 14.7 г (69%) продукта (89а, таблица 14).

#### *О,О-диметил(I-диэтилфосфорилэтил)тиофосфат (90а)*

К 10.7 г (0.039 моль) О,О-диметил(I-диэтилфосфорилэтил)фосфита в 30 мл бензола при комнатной температуре присыпали 1.25 г (0.04 моль) кристаллической серы. При этом наблюдалось повышение температуры реакционной смеси до  $65^\circ\text{C}$  и растворение основного количества серы. Для завершения реакции смесь нагревали при температуре  $60-65^\circ\text{C}$  в течение одного часа. После отгонки бензола, остаток перегоняли в вакууме и получали 9.2 г (77%) монотиофосфата (90), т. кип.  $105-106^\circ\text{C}$  (0.05 мм. рт. ст.).  $d_4^{20}$  1.2082,  $n_D^{20}$  1.4592. Найдено, %: С 31.26, Н 6.73, Р 20.17.  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_6\text{P}_2\text{S}$ . Вычислено, %: С 31.38, Н 6.58, Р 20.23.

#### *N, N, N',N' – тетраэтилдиамидо-I-(диэтилфосфорилэтил)монотиофосфат (90б)*

Аналогично предыдущему из 8.9 г (0.025 моль) N, N, N',N' – тетраэтилдиамидо-I-(диэтилфосфорилэтил)фосфита. 0.8 г (0.025 моль) серы и 20 мл бензола получали 6.5 г (70%) продукта (90а), т. кип.  $134-136^\circ\text{C}$  (0.09 мм. рт. ст.),  $d_4^{20}$  1.0876,  $n_D^{20}$  1.4795. Найдено, %: С 43.22, Н

8.71, N 7.13, P 16.01.  $C_{14}H_{34}N_2O_4P_2S$ . Вычислено, %: C 43.29, H 8.82, N 7.21, P 15.95.

*Взаимодействие I-(диизопропилфосфонэтил)дихлорфосфита (28ж) с диэтилацеталем уксусного альдегида.*

К 23.6 г (0.2 моль) диэтилацетала уксусного альдегида при комнатной температуре прибавляли 18.7 г (0.06 моль) I-(диизопропилфосфонэтил)дихлорфосфита. Наблюдалось повышение температуры реакционной смеси до 50°C. для завершения реакции смесь нагревали при температуре 60-65°C в течение 2 часов. Перегонкой в вакууме выделяли 15.7 г (70%) О-этил-О-[1-О,О-диизопропилфосфорил](1-этоксизтил)фосфоната (91), т. кип. 118-120°C (0.07 мм. рт. ст.).  $d_4^{20}$  1.0815,  $n_D^{20}$  1.4365. Найдено, %: C 44.96, H 8.85, P 16.63.  $C_{14}H_{34}N_2O_7P_2$ . Вычислено, %: C 44.92, H 8.62, P 16.55..

*Взаимодействие 2-О,О диэтилфосфорилэтилдихлорфосфита (31б) с I,I-диэтоксиэтаном*

К 11.74 г (0.099 моль) I,I-диэтоксиэтана при 12-16°C по каплям добавляли 12.80 г (0.045 моль) соединения (31). Смесь перемешивали при 25°C в течение 2 часов, нагревали при 50°C в течение 0.5 часа и перегонкой получали 8.8 г (56.5%) О-этил-О-(2-О,О-диэтилфосфорилэтил)-I-этоксизтилфосфоната (96а), т. кип. 133-135°C (0.05 мм.рт.ст.),  $d_4^{20}$  1.1336,  $n_D^{20}$  1.4419. Найдено, % Р 17.81, 17.86,  $C_{18}H_{28}O_7P_2$ . Вычислено, % Р 17.90) и 2,3 г смеси О,О-диэтил-2-хлорэтилфосфоната (73а) ( $\rho$  25.0 м.д.) и О,О-диэтил-I-этоксизтилфосфоната (97,  $\delta_p$  25.0 м.д.), т. кип. 60-63°C (0.1 мм.рт.ст.)  $d_4^{20}$  1.0832,  $n_D^{20}$  1.4290.

*Взаимодействие I-О,О-диметилфосфорил-этилдихлорфосфита (28б) с триэтилортоформиатом*

К 30.6 г (0.207 моль) триэтилортоформиата по каплям добавляли 24 г (0.094 моль) соединения (28д), смесь перемешивали при 40-45°C в течение 0.5 часа и перегонкой выделяли 32.8 г (91.7%) О,О-диметил-1-[(диэтоксиметил)этоксифосфонилокси]этилфосфоната (94б, таблица 17)

*Взаимодействие 2-О,О-диэтилфосфорилэтилдихлорфосфита  
(31б) с триэтилортоформиатом*

К 21.6 г (0.146 моль) триэтилортоформиата по каплям добавляли 18.75 г (0.066 моль) 2-О,О диэтилфосфорилэтилдихлорфосфита, смесь перемешивали при 45-50°C в течение 2-х часов и перегонкой выделяли 16.75 г (67%) О,О-диэтил-2-[(диэтоксиметил)этоксифосфонилокси]этилфосфоната (96а, таблица 17), т.кип. 153°C (0.1 мм.рт.ст.),  $d_4^{20}$  1.1397,  $n_D^{20}$  1.4432. Найдено, % Р 16.81, 17.05,  $C_{13}H_{30}O_8P_2$ . Вычислено, % Р 16.46) и 4.3 г смеси О,О-диэтил(диэтоксиметил)фосфоната (97б) и О,О-диэтил-2-хлорэтилфосфоната (73), т.кип. 63-67°C (0.08 мм.рт.ст.), в спектре ПМР которой, кроме сигналов от этоксильных протонов, обнаруживаются сигналы при  $\delta$  5.1 м.д.,  $^2J$  (PH) 5.0 Гц (PCH) и  $\delta$  1.6 м.д., м (PCH<sub>2</sub>).

*4,5-Диметил-4-оксо-2-хлор--1,3,2,4-диоксадифосфолан (78а)*

В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, с обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, термометром, капельной воронкой, помещали 34.3 г (0.25 моль) треххлористого фосфора. К нему по каплям добавляли 21.0 г (0.1 моль) метил-О-метил-1-(1-этоксиэтоксиэтил)фосфината, поддерживая температуру смеси -12÷-10°C. Реакционную массу перемешивали в течение одного часа при температуре не выше 10°C. При первой вакуум-перегонке температуру повышали постепенно, т.к. по мере нагрева происходило отщепление хлористого метила. После повторной перегонки получали 14.4 г (76%) продукта (78а, таблицы 11 и 12).

*5-Метил-4-оксо-2-хлор-4-этил-1,3,2,4-диоксадифосфолан (78б)*

Аналогично предыдущему, из 34.3 г (0.25 моль) треххлористого фосфора и 22.4 г (0.1 моль) О-метил-1-(1-этоксиэтоксиэтил)этилфосфоната получали 15.86 г (78%) продукта (78б, таблицы 11 и 12).

*2-Этокси-5-метил-4-этил-5-оксо-1,3,2,4-диоксадифосфолан  
(85б)*

Метод А. К перемешиваемому раствору 17.3 (0.085 моль) соединения (78б) в 250 мл абсолютного эфира при температуре -12÷-10°C добавляли по каплям смесь 3.9 г (0.085 моль) абсолютного спирта и 8.6 (0.085 моль) триэтиламина. Реакционную массу выдерживали в

течение двух часов при температуре не выше 5°C, отфильтровывали солянокислый триэтиламин, отгоняли эфир и остаток дважды перегоняли в вакууме. Получали 9.6 г (53 %) продукта (85б, таблицы 11 и 12), т.кип. 78-80°C (0.06 мм. рт. ст.),  $d_4^{20}$  1.2024,  $n_D^{20}$  1.4672.

Метод Б. К 17.7 (0.15 моль) диэтилацетата уксусного альдегида в 30 мл хлористого метилена при температуре  $\theta$  3 °С добавляли по каплям 10.8 г (0.05 моль) 5-метил-4-оксо-2-хлор-4-этил-1,3,2,4-диоксидифосфолана. При перемешивании температуру реакционной массы доводили до 8°C и удаляли легколетучие продукты в вакууме. Остаток перегоняли, выделяли 7.5 г (67%) продукта (85б, таблицы 11 и 12).

*2-Метокси-5-метил-4-оксо-4-этил-1,3,2,4-диоксидифосфолан (85а, таблица 11) получали аналогично.*

*2-Диэтиламидо-5-метил-4- оксо -4-этил -1,3,2,4-диоксидифосфолан (85в)*

Аналогично предыдущему, 16.5 г (0.081 моль) 5-метил-4-оксо-2-хлор-4-этил-1,3,2,4-диоксидифосфолан, 60 г (0.081 моль) диэтиламина, 8.3 (0.081 моль) триэтиламина и 250 мл абсолютного эфира, получали 15.3 г (79%) продукта (85в, таблицы 11 и 12).

Аналогично получали 2-пиперидино-5-метил-4-этил-1,3,2,4-диоксидифосфолан (85г, таблицы 11 и 12).

*4-Метокси-4-оксо-2-хлор-1,3,2,4-диоксидифосфоринан (84)*

К 22.9 г (0.167 мол) треххлористого фосфора по каплям добавляли 25.5 г (0.111 моль) О,О-диметил-2-(1-этоксизетокси)этилфосфоната при 10-20°C. Реакционную массу выдерживали при 20°C в течение I часа. После удаления легколетучих продуктов в вакууме, вакуум-перегонкой выделили 10.65 г (47 %) 4-метокси-4-оксо-2-хлор-1,2,3,4-диоксидифосфоринана (84) с т. кип. 104-106°C (0.1), который закристаллизовался, т.пл. 50-52°C. (Найдено, % Р 29.91  $C_3H_7ClO_4P_2$ . Вычислено, % Р 30.29)

*4-Метокси-4-оксо-2-этокси-1,3,2,4-диоксидифосфоринан  
(85к)*

К 11.9 г (0.10 моль) I,I-диэтоксиэтана по каплям добавляли 10.3 г (0.05 моль) 4-метокси-4-оксо-2-хлор-1,2,3,4-диоксидифосфоринана (84) в 30 мл  $C_6H_6$  при  $-8 \div -10^\circ C$ . Реакционную массу выдерживали при  $-8 \div -5^\circ C$  в течение 1 часа. После удаления в вакууме растворителя и летучих продуктов, вакуум-перегонкой выделяли 5.9 г (55%) продукта (85к, таблица 11).

*2-Диэтиламидо-4-метокси-4-оксо-1,3, 2,4-  
диоксидифосфоринан (85 л)*

К 20.28 г (0.099 моль) 4-метокси-4-оксо-2-хлор-1,3,2,4-диоксидифосфоринана (84) в 350 мл диэтилового эфира по каплям добавляли смесь 9.43 г (0.129 моль) диэтиламина и 15.05 г (0.149 моль) триэтиламина при  $-13 \div -11^\circ C$ . Реакционную массу выдерживали при  $-10 \div 3^\circ C$  в течение 2 часов. Осадок отфильтровали, растворитель удалили в вакууме. Вакуум-перегонкой выделяли 12.6 г (53%) продукта (85л, таблица 11). Данные спектров ЯМР  $\delta$ , м. д., J, Гц), H: 1.07 т (6H, 7,  $NCH_2Me$ ), 2.0 м (2H,  $PClH_2$ ), 3.0 к, 3.2 к (4H, 7,  $NCH_2Me$ ), 3.5-4.4 м (2H,  $PClH_2CH_2O$ ), 3.63 д (3H, 11,  $POMe$ ). Данные масс-спектра (m/z): 241 (M)<sup>+</sup>, 226<sup>+</sup> (M-Me), 210 (M-OMe)<sup>+</sup>, (M-Et)<sup>+</sup>, 169 (M-2Et)<sup>+</sup>, 141 (M-2Et-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sup>+</sup>, 65 (P(OH)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 47 (P=O)<sup>+</sup>, 31 (OMe)<sup>+</sup>, 29 (Et)<sup>+</sup>.

*4-метокси-4-оксо-2-хлорспиро[4.5]-1,3,2,4-диоксидифосфадекан (79б)*

К 8.97 г (0.066 моль) треххлористого фосфора по каплям добавляли смесь 3.2 г (0.033 моль) циклогексанона и 5.27 г (0.43 моль) триметилфосфита при  $10 \div 15^\circ C$ . Реакционную массу выдерживали при  $20^\circ C$  в течение 0.4 часа. После удаления летучих компонентов в вакууме вакуум-перегонкой выделяли 2.0 г (24%) продукта (79б, таблицы 11 и 12).

*4-метокси-4-оксо-2-этоксиспиро[4.5]-1,3,2,4-диоксидифосфадекан  
(85е)*

К 3.7 г (0.026 моль) I,I-диэтоксиэтана по каплям добавляли 3.37 г (0.013 моль) 4-метокси-4-оксо-2-хлорспиро[4.5]-1,3,2,4-диоксидифосфадекана при  $-10 \div -8^\circ C$ . Реакционную массу выдерживали при  $-6 \div -5^\circ C$  в течение 1 часа. После удаления в вакууме



летучих компонентов вакуум-перегонкой выделяли 1.40 г (40%) продукта (85е, таблицы 11 и 12).

*О,О-диметил-1-(5-метил-4-оксо-4-этил-1,3,2,4-диоксацидифосфоланил-2-окси)этилфосфонат (87а)*

К смеси 0.98 г (0.022 моль) уксусного альдегида и 3.7 г (0.022 моль) триэтилфосфита по каплям добавляли 4.5 г (0.022 моль) соединения (78б) при 15-20°C. Реакционную массу выдерживали при 20°C в течение 1.5 часов. Наблюдалось выделение галоидного алкила. Вакуум-перегонкой выделяли 6.05 г (79%) продукта (87а). Данные спектров ЯМР Н  $\delta$ , м. д., J, Гц): 0.8-2.4 м (11Н, Et, 2Me), 3,73 д (6Н, 11, 2MeO), 4.03 м (2Н, 2СН).

*О,О-диметил-1-(4-метокси-4-оксо-1,3,2,4-диоксацидифосфоринан-2-илокси)этилфосфонат (87б)*

К 2.42 г (0.055 моль) уксусного альдегида и 6.32 г (0.050 моль) триметилфосфита по каплям добавляли 9.4 г (0.046 моль) 4-метокси-4-оксо-2-хлор-1,3,2,4-диоксацидифосфоринана (84) в 15 мл  $C_6H_6$  при 10-20°C. Реакционную массу выдерживали при 20°C в течение 2 часов и 0,5 часа при 50°C. Наблюдалось выделение галоидного алкила. После удаления растворителя и летучих продуктов вакуум-перегонкой выделяли 7.57 г (51%) продукта (87б). Данные спектров ЯМР ( $\delta$ , м. д., J, Гц), Н: 1.53, 1.46 дд (3Н, 7, 16, СНMe), 2.66 м, (РСН<sub>2</sub>), 3.80 д (3Н, 17, ОMe), 4.10 д (6Н, 11, РОMe), 4.53 м (2Н, РОСН<sub>2</sub>), сигналы протонов СН перекрыты сигналами протонов ОMe; <sup>31</sup>Р: два набора резонансных сигналов при  $\delta$   $\approx$  131, соответствующие атомам трех- и четырехкоординированного фосфора.

*Взаимодействие I-О,О-диметилфосфорил-этилдихлорфосфита (28б) с пятихлористом фосфором (общая методика)*

К раствору 18.5 г (0.07 моль) соединения (28б) в 50 мл сухого бензола добавляли по каплям при комнатной температуре бензольный раствор 15.1 г (0.07 моль) пятихлористого фосфора и смесь грели при температуре 60-70°C в течение двух часов. Растворитель отгоняли, остаток дважды перегоняли в вакууме и выделяли 14.5 г (77%) I-(О-этилхлорфосфорилэтил)дихлорфосфата

(71б, таблицы 9 и 10). По аналогичной методике из соответствующих дисфосфорных хлорангидридов и пятихлористого фосфора получены остальные дихлорфосфаты (71, таблицы 9 и 10).

*Взаимодействие I-O,O-диэтилфосфорилэтилдихлорфосфита (28д) с фенилтетрахлорфосфораном*

К раствору фенилтетрахлорфосфоранам, полученного из 16.2 г (0.09 моль) фенилхлорфосфина, в 50 мл сухого бензола добавляли при комнатной температуре бензольный раствор 21.9 г (0.078 моль) I-O,O-диэтилфосфорилэтилдихлорфосфита и смесь грели при кипении бензола в течение 3-4 часов. Растворитель отгоняли, остаток дважды перегоняли в вакууме: I фракция – 15.3 г с т.кип. 54-57°C (0.03 мм. рт. ст.), после повторной перегонки которой получали 14 г (86%) фенилдихлорфосфина, т.кип. 92-93°C (10 мм. рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.6053;

2 фракция – 8.4 г с т. кип. 75-87°C (0.03 мм.рт.ст.), представляющая собой I-O-этилхлорфосфорилэтилдихлорфосфат (71) с примесью оксида фенилдихлорфосфина и исходного I-O,O-диэтилфосфорилэтилдихлорфосфита;

3 фракция – 13.1 г, т. кип. 87-90°C (0.03 мм.рт.ст);  $d_4^{20}$  1.4787,  $n_D^{20}$  1.4865, I-O-этилхлорфосфорилэтилдихлорфосфат с незначительной примесью оксида фенилдихлорфосфина.

*Взаимодействие I-O,O-диэтилфосфорилэтилдихлорфосфита (28д) с хлором*

Раствор 14.4 г соединения в 100 мл  $C_6H_6$  при 5÷10°C насыщали 1.2 кратным избытком хлора. Смесь перемешивали при 20°C в течение 2 часов и перегонкой получали 10.8 г (74.6%) 1-(O-этилхлорфосфорилэтил)дихлорфосфата (71е, таблицы 9 и 10), т. кип. 97-98°C (0.09),  $n_D$  1.4690, ЯМР  $^{31}P$ :  $\delta_{p1}$  31.36 и 30.63,  $\delta_{p2}$  5.0 м.д., J (PP) 33 Гц.

*Взаимодействие 2-O,O-диэтилфосфорилэтилдихлорфосфита с пятихлористым фосфором*

К 16.98 г (0.060 моль) 2-O,O-диэтилфосфорилэтилдихлорфосфита в 15 мл  $C_6H_6$  добавляли бензольный раствор 15.03 г (0.072 моль) пятихлористого фосфора и смесь грели при 60-70°C в

течение 2 часов. Перегонкой выделили 5.19 г (43.1%) О,О-диэтил-2-хлорэтилфосфоната (73а) с т.кип. 66-67°C (0.07),  $d_4^{20}$  1.1557,  $n_D^{20}$  1.4400. Найдено, % Р 45.75  $C_6H_{14}O_3PCl$ . Вычислено, % Р 15.44 .

### 5.1.7 Реакции фосфорилированных спиртов и ацеталей с пентахлоридом фосфора

#### *Взаимодействие I-О,О-диэтилфосфорилэтанола с пятихлористым фосфором*

К 7.23 г (0.039 моль) I-О,О-диэтилфосфорилэтанола в 10 мл  $C_6H_6$  добавляли раствор 8.3 г (0.04 моль) пятихлористого фосфора в 70 мл  $C_6H_6$ . Смесь перемешивали при 15-20°C в течение 0.5 часа. Перегонкой выделили 5.5 г (48.2%) 1-(О-этилхлорфосфрилэтил)дихлорфосфата (71e), т. кип. 109-110°C (0.1),  $d_4^{20}$  1.4700,  $n_D^{20}$  1.4700. Найдено % Р 21.47  $C_4H_9ClO_4P_2$ . Вычислено, % Р 21.40. Литературные данные [59]: т. кип. 93-95°C (0.06),  $d_4^{20}$  1.4706,  $n_D^{20}$  1.4685

#### *Взаимодействие I-этокси-I-(I-О,О-диэтилфосфорил)этоксиэтана (29г) с пятихлористым фосфором*

К 11.5 г (0.046 моль) ацеталя (29г) в 15 мл  $C_6H_6$  добавляли раствор 9.5 г (0.046 моль) пятихлористого фосфора в 80 мл  $C_6H_6$ , смесь перемешивали при 20°C в течение 0.5 часа, пропускали сернистый газ (слабый разогрев) и перегонкой выделяли 7.9 г (60.5%) I-(хлор-О-этилфосфорил)этилдихлорфосфата.

#### *Взаимодействие 2-О,О-диэтилфосфорилэтанола с пятихлористым фосфором*

К 15.0 г (0.046 моль) 2-О,О-диэтилфосфорилэтанола в 15 мл  $C_6H_6$  добавляли по каплям раствор 18.95 г (0.090 моль) пятихлористого фосфора в 150 мл  $C_6H_6$ , смесь перемешивали при 20-25°C в течение 0.5 часа, пропускали сернистый газ и перегонкой получали 6.5 г (39%) 2-О,О-диэтил-2-хлорэтилфосфоната (73а), т. кип. 59-61°C (0.06 мм.рт.ст.),  $n_D^{20}$  1.4430.

*Взаимодействие I-этокси-I-(2-О,О-  
диэтилфосфорил)этоксигтана с пятихлористым фосфором*

К 15.3 г (0.064 моль) I-этокси-I-(2-О,О-диэтилфосфорил)этоксигтана (30а) в 15 мл  $C_6H_6$  добавляли раствор 15.03 г (0.077 моль) пятихлористого фосфора в 120 мл  $C_6H_6$ , смесь перемешивали при 20-25°C в течение 0.5 часа, пропускали сернистый газ и перегонкой получали 5.6 г (46.5%) О,О-диэтил-2-хлорэтилфосфоната (73а), т.кип. 67°C (0.08 мм.рт.ст.),  $d_4^{20}$  1.1557,  $n_D^{20}$  1.4400.

**5.2 Взаимодействие пятихлористого фосфора со смесью  
альдегида и триалкилфосфита**

а) Соотношение исходных 1 : 1 : 1

К смеси 5.0 г (0.040 моль) триметилфосфита и 1.77 г (0.040 моль) уксусного альдегида в 20 мл  $C_6H_6$  прибавляли раствор 8.39 г (0.040 моль)  $PCl_5$  в 70 мл  $C_6H_6$ . Реакционную массу выдерживали при 20°C в течение 2 часов. Наблюдали выделение  $CH_3Cl$ . Перегонкой выделяли 2.5 г (85.9%) диметилхлорфосфата с т.кип. 74°C (18 мм.рт. ст.),  $d_4^{20}$  1.3326,  $n_D^{20}$  1.4146 (лит. данные [85]: т.кип.64.5 - 65°C (9)  $d_4^{20}$  1.3326,  $n_D^{20}$  1.4146) и 0.6 г (11.7 %) I-О,О-диметилфосфорилэтилдихлорфосфита (28д), т.кип. 85-87°C (0.1)  $d_4^{20}$  1.3317,  $n_D^{20}$  1.4780 (лит. данные [59]:  $n_D^{20}$  1.4817). В спектре ЯМР  $^{31}P$  реакционной массы кроме интенсивных сигналов двух основных продуктов ( $\delta_p$  182, 20.3 м.д.) имеются слабые сигналы с  $\delta_p$  165 или 180 м.д., соответствующие атомам фосфора в диметилхлорфосфите и метилдихлорфосфите.

б) Соотношение исходных 1 : 1 : 2

К смеси 10.0 г (0.080 моль) триметилфосфита и 1.77 г (0.040 моль) уксусного альдегида в 50 мл  $C_6H_6$  прибавляли раствор 8.39 г (0.040 моль)  $PCl_5$  в 70 мл  $C_6H_6$ . Реакционную массу выдерживали при 20°C в течение 2 часов. Перегонкой выделяли 4.6 г (79.2%) диметилхлорфосфата, т.кип. 53-55°C (0.07),  $d_4^{20}$  1.3302,  $n_D^{20}$  1.4145 и 3.5 (34.1%) I-О,О-диметилфосфорилэтилдихлорфосфита (28д), т. кип. 85-86°C (0.1 мм.рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.4778.

Аналогичным образом из 10.00 г (0.060 моль) триэтилфосфита, 1.33 г (0.030 моль) уксусного альдегида и 6.27 г (0.030 моль) пятихлористого фосфора получили 3.93 г (75.7 %) диэтилхлорфосфата, т. кип. 92-93°C (18 мм.рт.ст.)  $n_D^{20}$  1.4166 (лит.

данные [85]: т. кип. 76-77°C (8 мм.рт.ст.),  $n_D^{20}$  1.4190) и 1.8 г (21.1%) I-O,О-диэтилфосфорилэтилдихлорфосфита (28а), т. кип. 95-97°C (0.1 мм.рт.ст.)  $d_4^{20}$  1.2827,  $n_D^{20}$  1.4675 (лит. данные [59]: т. кип. 82-83°C (0.06),  $d_4^{20}$  1.2893,  $n_D^{20}$  1.4680)

в) Соотношение исходных 1 : 2 : 2

Аналогичным образом из 10.00 г (0.060 моль) триэтилфосфита, 2.66 г (0.06 моль) уксусного альдегида и 6.27 г (0.03 моль) пятихлористого фосфора получили 4.3 г (82.9 %) диэтилхлорфосфата, т. кип. 45-47°C (0.1 мм.рт.ст.)  $n_D^{20}$  1.4204 и 4.0 г (46.9) I-O,О-диэтилфосфорилэтилдихлорфосфита (28а), т. кип. 95-96°C (0.1 мм.рт.ст.)  $d_4^{20}$  1.2890,  $n_D^{20}$  1.4690.

### **5.3 Реакции триалкилфосфитов с альдегидами в присутствии ангидридов и ацилалей карбоновых кислот**

#### **5.3.1 Взаимодействие триалкилфосфитов с альдегидами в присутствии ангидридов и моноацилалей незамещенных карбоновых кислот в качестве третьего реагента**

*Взаимодействие триметилфосфита с альдегидом в присутствии  
ангидрида карбоновой кислоты (общая методика на примере  
конкретных исходных соединений).*

Смесь 16.89 г (0.136 моль) триметилфосфита, 6 г (0.136 моль) уксусного альдегида и 13.91 г (0.136 моль) уксусного ангидрида выдерживали в запаянной ампуле при 20-25°C в течение 6 суток. В ловушку, охлаждаемую жидким азотом, отделяли легколетучие продукты. Вакуум-перегонкой основной массы получили три фракции:

1фр.- т. кип. 23-26°C (0.08 мм рт. ст.) – 2.5 г

2фр.- т. кип. 75-83°C (в основном, 81-83°C) (0.08 мм рт. ст.) – 2.82 г

3фр.- т. кип. 83-91°C (в основном, 87-91°C) (0.08 мм рт. ст.) – 11.97

г.

Снимали спектры ЯМР всех фракций и реакционной массы после отгонки первой фракции. Согласно спектрам ЯМР  $^{31}\text{P}$  основными компонентами первой фракции является триметилфосфит ( $\delta_r$  140 м.д.) и О,О-диметил-1-оксоэтилфосфонат ( $\delta_r$  2 м.д.). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  второй и третьей фракции содержали одни и те же резонансные сигналы, относящиеся к продуктам (105) и (106). В этих

соединениях легко распознаваемым по своим химическим сдвигам являются протоны метиновых углеродов, непосредственно связанных с ацилоксигруппой. В соединениях, аналогичных веществам (105), он имеет химический сдвиг в пределах 5.05÷5.30 м.д., в то время как в продуктах (106) 5.8÷5.9 м.д. Действительно, в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  реакционной массы после отгонки первой фракции имеются резонансные сигналы при  $\delta$  4.95÷5.05 м.д. дк при  $\text{R}^2=\text{Me}$ , и дт при  $\text{R}^2=\text{Et}$ ; и 5.85÷5.90 м.д. к при  $\text{R}^2=\text{Me}$  и т при  $\text{R}^2=\text{Et}$  приблизительно равной интенсивности. Это дало нам возможность утверждать, что в случае всех использованных исходных соединений при их соотношении 1:1:1 эта масса состоит из двух фосфорсодержащих продуктов (105) и (106) в соотношении 1:1. В случае реакций триметил- и триэтилфосфитов с уксусным и пропионовым альдегидами и ангидридами приводятся  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  и характеристики спектров ЯМР  $^1\text{H}$  компонентов реакционной массы после отгонки первой фракции,  $\delta$ , м.д. (J, Гц), номер соединения: Me, Me, Me, 5.05 дк (1H, PCH,  $^3\text{J}$  7.5,  $^2\text{J}$  10.0), 3.65, 3.62 д (6H, MeO,  $^3\text{J}$  10.0), 1.93 с (3H, MeCO), 1.24 дд (3H, CHMe,  $^3\text{J}$  7.5 и 17.5), 105а; 5.85 к (1H, O<sub>2</sub>CH,  $^3\text{J}$  5.0), 3.99 м (1H, PCH), 3.65, 3.62 д (6H, MeO,  $^3\text{J}$  10.0), 1.88 с (3H, COMe), 1.25 д (3H, O<sub>2</sub>CHMe,  $^3\text{J}$  5.0), 1.17 дд (3H, PCHMe,  $^3\text{J}$  7.5 и 17.5), 106а; Et, Me, Me, 5.05 дк (1H, PCH,  $^3\text{J}$  7.5,  $^2\text{J}$  10.0), 4.0 квинтет (4H, OCH<sub>2</sub>,  $^3\text{J}$  7.5 и 7.5), 1.93 с (3H, COMe), 1.19 т (6H, OCH<sub>2</sub>Me, J 7.5), 105б; 5.90 к (1H, O<sub>2</sub>CH,  $^3\text{J}$  5.0), 4.0 квинтет (4H, OCH<sub>2</sub>,  $^3\text{J}$  7.5 и 7.5), 1.88 с (3H, COMe), 1.18 т (6H, MeCH<sub>2</sub>O,  $^3\text{J}$  7.5), сигналы протона PCH перекрыты сигналами протонов POCH<sub>2</sub>, протонов CHMe – сигналами протонов OCH<sub>2</sub>Me, 106б; Me, Et, Me, 4.95 дт (1H, PCH,  $^3\text{J}$  5.0,  $^2\text{J}$  8.75), 3.60, 3.63, 3.65 д (6H, MeO,  $^3\text{J}$  10.75), 1.92 с (3H, MeCO), 0.88 м (3H, CH<sub>2</sub>Me), 1.56 м (2H, CHCH<sub>2</sub>Me), 105в; 5.93 т (1H, O<sub>2</sub>CH,  $^3\text{J}$  5.6), 3.60, 3.63, 3.65 д (6H, MeO,  $^3\text{J}$  10.75), 1.89 с (3H, COMe), 0.88 м (6H, CHCH<sub>2</sub>Me), 1.56 м (4H, CHCH<sub>2</sub>Me), сигналы протона фрагмента PCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub> перекрыты сигналами протонов POMe, 106в; Et, Et, Me, 5.0 дт (1H, PCH,  $^3\text{J}$  5.0,  $^2\text{J}$  8.75), 4.0 квинтет (4H, POCH<sub>2</sub>,  $^3\text{J}$  7.5 и 7.5), 1.95 с (3H, COMe), 1.18 т (6H, POCH<sub>2</sub>Me,  $^3\text{J}$  7.5), 1.56 м (2H, CHCH<sub>2</sub>Me), 1.18 т (6H, OCH<sub>2</sub>Me,  $^3\text{J}$  7.5), 0.83 м (3H, CHCH<sub>2</sub>Me), (105г); 5.94 т (1H, O<sub>2</sub>CH,  $^3\text{J}$  5.6), 4.0 квинтет (4H, POCH<sub>2</sub>,  $^3\text{J}$  7.5 и 7.5), 3.7 дт (1H, PCH, J 9.0 и 3.75), 1.89 с (3H, COMe), 1.56 м (4H, CHCH<sub>2</sub>Me), 1.18 т (6H, OCH<sub>2</sub>Me,  $^3\text{J}$  7.5), 0.83 м (6H, CHCH<sub>2</sub>Me), (106г); Et, Me, Et, 5.05 дк (1H, PCH,  $^3\text{J}$  7.5 и 10.0), 4.0 квинтет (4H, POCH<sub>2</sub>,  $^3\text{J}$  7.5 и 7.5), 2.25 к (2H,

$\text{COCH}_2$ ,  $^3\text{J}$  7.5), 1.20 м (9H,  $\text{OCH}_2\text{Me}$ ,  $\text{OCHMe}$ ), 1.0 т (3H,  $\text{COCH}_2\text{Me}$ ,  $^3\text{J}$  7.5), (105д); 5.95 к (1H,  $\text{O}_2\text{CH}$ , J 6.3), 4.0 квинтет (4H,  $\text{POCH}_2$ ,  $^3\text{J}$  7.5 и 7.5), 2.20 к (2H,  $\text{COCH}_2$ , J 7.5), 1.20 м (12H,  $\text{OCH}_2\text{Me}$ ,  $\text{PCHMe}$ ,  $\text{O}_2\text{CHMe}$ ), 0.95 т (3H,  $\text{COCH}_2\text{Me}$ ,  $^3\text{J}$  7.5), сигналы протона фрагмента  $\text{PCH}_2\text{OCH}$  перекрыты интенсивными сигналами протонов  $\text{POCH}_2$ , (106д).

Таким образом, соединения (105) и (106) полностью не разделяются и всегда получают две фракции, первая из которых, согласно интегральным интенсивностям опорных метиновых протонов, обогащена продуктом (105), а вторая – веществом (106). При использовании двукратного избытка ангидрида в реакционной массе увеличивается содержание продукта (105), а при избытке альдегида – соединения (106). Однако, все равно эти вещества не удается выделить в индивидуальном виде вакуум-перегонкой.

Соединения (105) относятся к сложным эфирам, а продукты (106) – к ацилалям карбоновых кислот и последние обладают большей реакционной способностью в реакции гидролиза [105]. С целью дополнительного подтверждения строения соединений (105) и (106) химическим способом, третью фракцию [с большим содержанием продукта (106)] подвергали гидролизу. Смесь 11.97 г третьей фракции и 80 мл воды нагревали при  $50^\circ\text{C}$  в течение 3 часов. После двукратного экстрагирования эфиром и высушивания эфирного экстракта над  $\text{MgSO}_4$  и перегонкой в глубоком вакууме выделили 2.18 г О,О-диметил-1-ацилоксиэтилфосфоната (105) т. кип.  $66\text{--}68^\circ\text{C}$  (0.08 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.4294,  $d_4^{20}$  1.1741 и характеристиками спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д. (J, Гц): 5.05 дк (1H,  $\text{PCH}$ ,  $^3\text{J}$  7.5,  $^2\text{J}$  10.0), 3.63, 3.62 д (6H,  $\text{MeOP}$ ,  $^3\text{J}$  10.0), 1.93 с (3H,  $\text{MeCO}$ ), 1.24 дд (3H,  $\text{CHMe}$ ,  $^3\text{J}$  7.5 и 17.5) и ЯМР  $^{31}\text{P}$ :  $\delta$  22 м.д. Азеотропной отгонкой воды с бензолом и перегонкой в вакууме получали О,О-диметил-1-гидроксиэтилфосфонат (112), т. кип.  $87\text{--}90^\circ\text{C}$  (0.7 мм рт. ст.); спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д. (J, Гц): 1.22 дд (3H,  $\text{PCHMe}$ ,  $^3\text{J}$  7.5 и 17.5), 3.65 д (6H,  $\text{POMe}$ ,  $^3\text{J}$  10.0), 3.83 м (1H,  $\text{PCH}$ ), 4.82 с (1H, OH). В его спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  атом фосфора резонирует при  $\delta_p$  25 м.д.

Перегонкой конденсата из ловушки выделили 5.54 г (55 % от теор.) метилацетата (108а) т. кип.  $54\text{--}58^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20}$  1.3615. Литературные данные: т. кип.  $57^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20}$  1.3619 [116].

В случае взаимодействия триэтилфосфита с уксусным альдегидом в присутствии пропионового ангидрида повторной

перегонкой первой фракции был выделен О,О – диэтил-1-оксопропилфосфонат, т.кип 52<sup>0</sup>С (0,05 мм рт.ст.), спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, δ, м.д. (J, Гц): 0.9 т (3Н, СОСН<sub>2</sub>СН<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J 7.0 , 1.2 т (6Н, ОСН<sub>2</sub>СН<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J=7.0 ), 2.1 к (2Н, СОСН<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J 7.0 , 4.0 квинтет (4Н, ОСН<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J 7.0; ЯМР <sup>31</sup>Р: 2 м.д.; ИКС: ν<sub>с=о</sub> 1705 см<sup>-1</sup>.

Реакцию триметилфосфита с пропионовым альдегидом в присутствии уксусного ангидрида проводили в различных соотношениях исходных реагентов. После удаления легколетучих продуктов и отгонки первой фракции снимали ЯМР <sup>1</sup>Н спектр оставшейся массы. По интегральным интенсивностям характерных метиновых протонов соотношение продуктов (105) и (106) при соотношениях исходных 1:1:1 и 1:1:2 и 1:2:1, составляло 1:1, 1.4:1.0 и 1.0:1.25, соответственно.

*Взаимодействие триметилфосфита с бензальдегидом в присутствии уксусного ангидрида*

Смесь 2.79 г (0.023 моль) триметилфосфита, 2.39 г (0.023 моль) бензальдегида и 2.29 г (0.023 моль) уксусного ангидрида выдерживали в запаянной ампуле при 20-25<sup>0</sup>С в течение 6 суток. Перегонкой реакционной массы в глубоком вакууме, после удаления легколетучих продуктов в ловушку, охлаждаемую жидким азотом, получили 0.42 г (12.3%) О,О-диметил-1-оксоэтилфосфоната, т. кип. 47<sup>0</sup>С (0.7 мм рт. ст.), δ<sub>р</sub> 2 м.д. и 4.2 г (64%) О,О-диметил-1-ацетоксибензилфосфоната (113а), т. кип.110<sup>0</sup> С (0.07 мм рт. ст.). ЯМР <sup>1</sup>Н; δ, м.д. (J, Гц): 7.2 м (5Н, Ph), 6.01 д (1Н, РСІ, <sup>2</sup>J 13.8), 3.55, 3.60 д (6Н, РОМе, <sup>3</sup>J 11.5 Гц), 1.83 с (3Н, СОМе); ЯМР <sup>31</sup>Р: 18 м.д. Найдено, %: Р 12.07. С<sub>11</sub>Н<sub>15</sub>О<sub>5</sub>Р. Вычислено, %: Р 11.99.

Перегонкой конденсата из ловушки выделили 0.89 г (51.7 %) метилацетата, т. кип. 57-58<sup>0</sup>С, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.3611.

*Взаимодействие триэтилфосфита с бензальдегидом в присутствии уксусного ангидрида.*

Аналогично предыдущему из 7.11 (0.043 моль) триэтилфосфита, 4.55 г (0.043 моль) бензальдегида и 4.37 г (0.043 моль) уксусного ангидрида получали 0.47 г (6%) О,О-диэтил -1-оксоэтилфосфоната, т.кип. 28-30<sup>0</sup>С (0.06 мм рт. ст.), δ<sub>р</sub> 2 м.д. и 5.91 г (48%) О,О-диэтил -1-ацетоксибензилфосфоната (113б), т.кип. 122<sup>0</sup>С (0.06 мм рт. ст.). ЯМР <sup>1</sup>Н, δ, м.д. (J, Гц): 7.1 м (5Н, Ph), 5.95 д (1Н,



РСН,  $^2\text{J}$  13.8), 3.95 м (4Н, РОСН<sub>2</sub>), 1.95 с (3Н, МеСО), 1.05 т, 1.12 т (6Н, ОСН<sub>2</sub>Ме,  $^3\text{J}$  7.5); ЯМР  $^{31}\text{P}$ : 18 м.д. Вычислено, % Р 10.82. С<sub>13</sub>Н<sub>19</sub>О<sub>5</sub> 9. Найдено, % Р 10.89.

Перегонкой конденсата из ловушки выделили 1.68 г (43.3 %) этилацетата, т.кип. 77-79<sup>0</sup>С,  $n_D^{20}$  1.3731.

*Взаимодействие триэтилфосфита с О,О-диметил-1-оксоэтилфосфонатом.*

Смесь 4.2 г (0.028 моль) О,О-диметил-1-оксоэтилфосфоната и 4.58 г (0.028 моль) триэтилфосфита нагревали при 100<sup>0</sup>С в течение 5 часов. Перегонкой реакционной смеси в глубоком вакууме, после удаления легколетучих продуктов в вакууме водоструйного насоса выделили 3.26 г (40.7 %) О,О-диметил-1-(О,О-диэтилфосфорилокси)этилфосфоната (115б), т. кип. 133-135<sup>0</sup>С (0.126 мм рт. ст.),  $n_D^{21}$  1.4341. ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д. (J, Гц): 4.55 м (1Н, РСН), 4.00, 4.04 квинтет (4Н, РОСН<sub>2</sub>,  $^3\text{J}$  7.0), 3.72, 3.66, 3.63 (6Н, РОМе,  $^3\text{J}$  10), 1.38 дд (3Н, СНМе;  $^3\text{J}_{\text{PH}}$  17,  $^3\text{J}_{\text{HH}}$  7), 1.23 т (6Н, РОСН<sub>2</sub>Ме,  $^3\text{J}$  7); ЯМР  $^{31}\text{P}$ : 13.2 и 0.8 м.д.,  $^3\text{J}_{\text{PP}}$  15.4 Гц. Найдено, %: 21.41. С<sub>8</sub>Н<sub>20</sub>О<sub>7</sub>Р<sub>2</sub>. Вычислено, %: Р 21.34.

*Взаимодействие триметилфосфита с О,О-диметил-1-оксоэтилфосфонатом в присутствии уксусного ангидрида.*

К смеси 5.63 г (0.037 моль) О,О-диметил-1-оксоэтилфосфоната (107а) и 3.78 г (0.037 моль) уксусного ангидрида по каплям добавляли 4.59 г (0.037 моль) триметилфосфита. Реакционную массу нагревали сначала 5 часов при 50<sup>0</sup>С, а затем 17.5 часов при 100-110<sup>0</sup>С. Вакуум-перегонкой реакционной смеси выделили 3.2 г исходного уксусного ангидрида т. кип. 40-42<sup>0</sup>С (10 мм рт. ст.),  $n_D^{22}$  1.3912 (литературные данные: т. кип. 139.6<sup>0</sup>С,  $n_D^{20}$  1.3906 [116]) и 5.19 г (53.5%) О,О-диметил-1-(О,О-диметилфосфорилокси)этилфосфоната (115а), т. кип. 125-126<sup>0</sup> С (0.05 мм рт. ст.),  $n_D^{22}$  1.4360. ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д. (J, Гц): 4.6 м (1Н, РСН), 3.75 д (6Н, РОМе, J 10), 3.63, 3.66 д (6Н, РОМе, J 11.3), 1.38 дд (3Н, СНМе, J 7.0), ЯМР  $^{31}\text{P}$ : 13.0 и 0.7 м.д.,  $^3\text{J}_{\text{PP}}$  15.3 Гц. Найдено, %: Р 23.58. С<sub>6</sub>Н<sub>16</sub>О<sub>7</sub>Р<sub>2</sub>. Вычислено, %: Р 23.63.

*Взаимодействие триэтилфосфита с хлоралем в присутствии уксусного ангидрида.*

К смеси 3.86 г (0.023 моль) триэтилфосфита и 2.35 г (0.023 моль) уксусного ангидрида при температуре 40<sup>0</sup>С по каплям добавляли 3.39 г (0.023 моль) хлорала. По окончании прикапывания температуру

реакционной смеси медленно довели до комнатной. Вакуум-перегонкой реакционной массы, после удаления легколетучих веществ в вакууме водоструйного насоса, выделили 2.11 г исходного уксусного ангидрида, т. кип. 38-39<sup>0</sup>С (10 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.3909 и 3.62 г (63.3 %) О,О-диэтил-О-2,2-дихлорэтилфосфата (117), т. кип. 66-68<sup>0</sup>С (0.055 мм рт. ст.). ЯМР <sup>1</sup>Н;  $\delta$ , м.д. (J, Гц): 6.9 д (1Н, СН=СCl<sub>2</sub>, J 5.0), 4.05 квинтет (4Н, ОСН<sub>2</sub>, J 7.5), 1.23 т (6Н, Ме, J 7.5); ЯМР <sup>31</sup>Р: -6 м.д. Найдено, %: Р 12.48, Cl 28.43. C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P. Вычислено, %: Р 12.44, Cl 28.47.

*Взаимодействие триэтилфосфита с моноациалем уксусной кислоты в присутствии уксусного альдегида.*

При охлаждении к смеси 2.96 г (0.0178 моль) триэтилфосфита (116) и 0.79 г (0.0178 моль) уксусного альдегида при 12<sup>0</sup> С добавляли по каплям 2.35 г (0.0178 моль) моноациала уксусной кислоты (1-этоксиэтилэтаната). При этом повышения температуры не наблюдалось. В спектре ЯМР <sup>31</sup>Р реакционной массы обнаруживали единственный резонансный сигнал с  $\delta_P$  138 м.д., соответствующий атому фосфора в соединении (116).

*Взаимодействие триэтилфосфита с*

*(диметиламино)метилацетатом в присутствии бензальдегида.*

К смеси 2.18 г (0.013 моль) триэтилфосфита и 1.39 г (0.013 моль) бензальдегида по каплям добавляли 1.54 г (0.013 моль) (диметиламино)метилацетата с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 30<sup>0</sup>С. Вакуум-перегонкой реакционной массы, после удаления легколетучих продуктов в вакууме водоструйного насоса, выделили 1.05 г исходного бензальдегида т. кип. 70-71<sup>0</sup>С (12 мм рт. ст.),  $n_D^{25}$  1.5450 (литературные данные: т. кип. 62<sup>0</sup> С (10 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.5455 [116]) и 2.13 г (83.9%) О,О-диэтил(диметиламино)метилфосфоната (104), т. кип. 100-101<sup>0</sup>С (10 мм рт. ст.),  $n_D^{25}$  1.4317. ЯМР <sup>1</sup>Н;  $\delta$ , м.д. (J, Гц): 4.05 квинтет (4Н, ОСН<sub>2</sub>, J 7.5), 2.58 д (2Н, РСН<sub>2</sub>, J 11.3), 2.25 с (6Н, NMe<sub>2</sub>), 1.25 т (6Н, СН<sub>2</sub>Ме, J 7.5), ЯМР <sup>31</sup>Р: 26 м.д.. Найдено, %: Р 15.92, N 7.14. C<sub>7</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>3</sub>P. Вычислено, %: Р 15.86, N 7.19.

### 5.3.2 Реакции триалкилфосфитов с галогензамещенными уксусными ангидридами в отсутствии альдегида

#### *Взаимодействие триметилфосфита (11а) с ангидридом трихлоруксусной кислоты (118б).*

При интенсивном охлаждении к 14.34 г (0.046 моль) ангидрида трихлоруксусной кислоты по каплям добавляли 5.76 г (0.046 моль) триметилфосфита с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 20°C. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 2 часов. Вакуум-перегонкой реакционной смеси, после удаления легколетучих продуктов, выделили 1.71 г (26.6 %) триметилфосфата (125а), т. кип. 75-76°C (10 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.4002 (литературные данные: т. кип. 62°C (5 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.3963 [117]) и 7.75 г (44 %) 1-(О,О-диметилфосфорилокси)-2,2-дихлорэтилтрихлорэтаната (124а), т. кип. 115-116°C (0.07 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.4948. ЯМР  $^1\text{H}$ ;  $\delta$ , м.д. (J, Гц): 3.72 д (6H, J 12, POMe);  $^{13}\text{C}$ : 54 с (OMe), 89 с ( $\text{CCl}_3$ ), 136.5 д ( $=\text{CCl}_2$ , J 14), 144.5 с ( $\text{CO}_2$ ), 159.2 с ( $\text{C}=\text{O}$ ); ЯМР  $^{31}\text{P}$ : 4 м.д. Найдено, %: P 8.01, Cl 46.42.  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_5\text{O}_6\text{P}$ . Вычислено, %: P 8.10, Cl 46.36.

#### *Взаимодействие триэтилфосфита (11б) с ангидридом трихлоруксусной кислоты (118в).*

Аналогично предыдущему, из 12.15 г (0.039 моль) ангидрида трихлоруксусной кислоты и 6.53г (0.039 моль) триэтилфосфита выделили 1.71 г (24%) триэтилфосфата (125б), т. кип. 35-40°C (0.09 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.4069 и 7.11 г (48.2%) 1-(О,О-диэтилфосфорилокси)-2,2-дихлорэтилтрихлорэтаната (124б), т. кип. 120-122°C (0.07 мм рт.ст.). Найдено, %: P 7.95, Cl 43.87.  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cl}_5\text{O}_6\text{P}$ . Вычислено, %: P 7.55, Cl 43.19. ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д. (J, Гц): 1.25 т (6H, Me, 7), 4.1 квинтет (4H,  $\text{POCH}_2$ , 7); ЯМР  $^{31}\text{P}$ : 4 м.д.

#### *Взаимодействие триэтилфосфита с ангидридом дихлоруксусной кислоты (118б).*

К 3.14 г (0.013 моль) ангидрида дихлоруксусной кислоты по каплям добавляли 2.17 г (0.013 моль) триэтилфосфита с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 25°C. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 2.5 часов. Перегонкой реакционной смеси в глубоком вакууме, после удаления легколетучих продуктов, выделили 0.8 г

(33.8%) триэтилфосфата (1256), т. кип. 35-39<sup>0</sup>С (0.1 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.4061,  $\delta_p$  1 м.д. и 2.28 г (51.4%) 1-(О,О-диэтилфосфорилокси)-2-хлорэтилендихлорэтаната (124в), т. кип. 107-109<sup>0</sup>С (0.09 мм рт. ст.),  $n_D^{25}$  1.4761. ЯМР <sup>1</sup>Н,  $\delta$ , м.д. (J, Гц): 1.25 т (6Н, Ме, J 7), 4.15 квинтет (4Н, РОСН<sub>2</sub>, J 7), 6.45 с (1Н, СОСНСІ<sub>2</sub>), 6.80-7.25 м (1Н, =СНСІ); ЯМР <sup>31</sup>Р: 4 м.д. Найдено, %: Р 9.11, СІ 31.22. С<sub>8</sub>Н<sub>12</sub>СІ<sub>3</sub>О<sub>6</sub>Р. Вычислено, %: Р 9.07, СІ 31.14.

*Взаимодействие триметилфосфита с ангидридом монобромуксусной кислоты (118г)*

К 8.8 г (0.034 моль) ангидрида монобромуксусной кислоты по каплям добавляли 4.2 г (0.034 моль) триметилфосфита с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 23<sup>0</sup>С. По окончании прикапывания реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 2 часов. Перегонкой реакционной смеси в вакууме, после удаления легколетучих веществ, выделили 1.71 г (35.9%) триметилфосфата (125а), т. кип. 75-76<sup>0</sup>С (10 мм рт. ст.),  $n_D^{22}$  1.3972,  $\delta_p$  1 м.д. и 4.44 г (45.2%) 1-(О,О-диметилфосфорилокси)этиленбромэтаната, т. кип. 110-111<sup>0</sup> С (0.16 мм рт. ст.). ЯМР <sup>1</sup>Н,  $\delta$ , м.д. (J, Гц): 3.70 д (6Н, РОМе, J 11.5), 4.1 с (2Н, ОСОСН<sub>2</sub>Br), 7.15 д (1Н, =СН<sub>2</sub>, J 5.0); ЯМР <sup>31</sup>Р: 4 м.д.. Найдено, %: Br 27.54, Р 10.83 С<sub>6</sub>Н<sub>10</sub>BrО<sub>6</sub>Р. Вычислено, %: Br 27.65, Р 10.72.

*Взаимодействие триэтилфосфита с ангидридом монобромуксусной кислоты*

Аналогично предыдущему, из 4.77 г (0.018 моль) ангидрида монобромуксусной кислоты и 3.05 г (0.018 моль) триэтилфосфита получили 1.12 г (34.16 %) триэтилфосфата, т. кип. 55-58<sup>0</sup>С (0.27 мм рт. ст.),  $n_D^{25}$  1.4063,  $\delta_p$  1 м.д. и 2.61 г (44.8 %) 1-(О,О-диэтилфосфорилокси)этиленбромэтаната, т. кип. 115-117<sup>0</sup>С (0.16 мм рт. ст.),  $n_D^{25}$  1.4859. ЯМР <sup>1</sup>Н,  $\delta$ , м.д. (J, Гц): 1.18 т (6Н, Ме, J 7), 4.1 квинтет (4Н, ОСН<sub>2</sub>, J 7), 4.1 с (2Н, ОСОСН<sub>2</sub>Br), 7.15 д (2Н, =СН<sub>2</sub>, J 5), ЯМР <sup>31</sup>Р: 4 м.д. Найдено, %: Р 9.80, Br 25.18. С<sub>8</sub>Н<sub>14</sub>BrО<sub>6</sub>Р. Вычислено, %: Р 9.77, Br 25.2.

### *Взаимодействие триэтилфосфита с ангидридом монохлоруксусной кислоты (118а).*

Аналогично предыдущему, из 5.23 г (0.031 моль) ангидрида монохлоруксусной кислоты, 5.08 г (0.031 моль) триэтилфосфита выделили 1.31 г (23.5% от теор.) триэтилфосфата (125в) т. кип. 40-45<sup>0</sup>С (0.126 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.4072,  $\delta_p$  1 м.д. и 5.19 г (62.2%) 1-(О,О-диэтилфосфорилокси)этилен-хлорэтаноата, т. кип. 54-55<sup>0</sup>С (0.126 мм рт. ст.). Найдено, %: Р 11.43, Сl 13.98.  $C_8H_{14}ClO_6P$ . Вычислено, %: Р 11.36, Сl 13.0. ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м.д. (J, Гц): 1.20 т (6H, Me, J 7), 4.15 квинтет (4H,  $POCH_2$ , J 7), 3.9 с (2H,  $OCOCH_2Cl$ ), 7.15 д (2H,  $=CH_2$ , J 5); ЯМР  $^{31}P$ : 4 м.д.

### *Взаимодействие триэтилфосфита с ангидридом моноиодуксусной кислоты (118д).*

К 3.79 г (0.01 моль) ангидрида моноиодуксусной кислоты по каплям добавляли 1.78 г (0.01 моль) триэтилфосфита с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 23<sup>0</sup>С. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 2.5 часов. Легколетучие продукты удалили в глубоком вакууме. В спектре ЯМР  $^{31}P$  остатка обнаруживали два интенсивных синглетных резонансных сигнала при  $\delta$  4 и 1 м.д. (соотношение 1.5:1.0), которые отнесли к атомам фосфора в соединениях (129в) и (125б) и синглетный сигнал малой интенсивно при  $\delta$  22 м.д. В спектре ЯМР  $^1H$  остатка наблюдали сигналы при  $\delta$  1.20 м.д. т (Me, J 7 Гц), 3.65 м.д. с ( $OCOCH_2J$ ), 4.15 м.д. квинтет ( $POCH_2$ , J 7 Гц), 7.15 м.д., д ( $=CH_2$ , J 5 Гц), относящиеся к соединениям (125а) и (129в), а также сигналы, при  $\delta$  2.87 м.д. ( $POCH_2CO$ ,  $^2J_{PH}$  21.2 Гц), 3.6 м.д.  $C(OCOCH_2J)$ , которые совместно с фосфорным сигналом при  $\delta$  22 м.д. отнесли к продукту (132) классической реакции Михаэлиса – Арбузова.

### **5.3.3 Взаимодействие триалкилфосфита с галогензамещенными уксусными ациалами в отсутствии альдегида**

#### *Взаимодействие триэтилфосфита с диацеталем трихлоруксусной кислоты (120а).*

При охлаждении к 26.46 г (0.075 моль) диацетала трихлоруксусной кислоты по каплям добавляли 5.56 г (0.05 моль) триэтилфосфита с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 25<sup>0</sup>С. Перегонкой реакционной смеси в глубоком вакууме,

после удаления легколетучих продуктов, выделили 1.79 г смеси триэтилфосфата (125б) и диацетила трихлоруксусной кислоты, т. кип. 85-94<sup>0</sup>С (0.11 мм рт.ст.),  $\delta_r$  1 м.д.; 2.43 г исходного диацетила, т. кип. 94-99<sup>0</sup>С (0.1 мм рт. ст.) и 7.24 г (49.3 %) 1-[1-(О,О-диэтилфосфорилокси)-2,2-дихлорэтенилокси]этилтрихлорэтаната (136б), т.кип. 137-138<sup>0</sup>С (0.14 мм рт. ст.). ЯМР <sup>1</sup>Н,  $\delta$ , м.д. (J, Гц): 1.25 т (6Н, ОСН<sub>2</sub>Me, J 7), 1.58 д (3Н, СНMe, 6.3), 4.12 квинтет (4Н, ОСН<sub>2</sub>, J 7), 6.47 к (1Н, СН, J 6.3); ЯМР <sup>31</sup>Р:- 6 м.д. Найдено, % Сl 39.09, Р 6.77. С<sub>10</sub>Н<sub>14</sub>Сl<sub>5</sub>О<sub>7</sub>Р. Вычислено, % Сl 39.00, Р 6.81.

#### *Реакция триметилфосфита с диацеталем (120а).*

Аналогично предыдущему, из 19.93 г (0.056 моль) соединения (120а) и 4.67 г (0.037 моль) триметилфосфита получали 0.86 г смеси соединений (125а) и (120а), т. кип. 31-92<sup>0</sup>С (1 мм рт. ст.),  $\delta_r$  1 м.д.; 6.25 г исходного диацетила, т. кип. 145-148<sup>0</sup>С (15 мм рт. ст.) и 7.95 г (50.4%) 1-[1-(О,О-диметилфосфорилокси)-2,2-дихлорэтенилоксиэтил]трихлорэтаната, (136а), т. кип. 135-137<sup>0</sup>С (0.28 мм рт. ст.). ЯМР <sup>1</sup>Н,  $\delta$ , м.д. (J, Гц): 1.6д (3Н, Me, J 6.3), 3.8д (6Н, OMe, J 12.0), 6.48к (1Н, СН, J 6.3) <sup>13</sup>С: 19.5, 20.0 с (Me), 56.2 с (OMe), 89.0 с (CCl<sub>3</sub>), 98.5 с, 99.5 с (CH), 136 д (=CCl<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J pc 6.3). 146.1 д (CO<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>pc</sub> 7.6), 161.7 с (C=O); ЯМР <sup>31</sup>Р: -6 м.д. Найдено, % : Сl 41.64, Р 7.22. С<sub>8</sub>Н<sub>10</sub>Сl<sub>5</sub>О<sub>7</sub>Р. Вычислено, % Сl 41.57, Р 7.22

#### *Взаимодействие триэтилфосфита с диацеталем дихлоруксусной кислоты(120б).*

При охлаждении к 13.91 г (0.049 моль) диацетила дихлоруксусной кислоты по каплям добавляли 5.44 г (0.033 моль) триэтилфосфита с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 20-25<sup>0</sup>С. Вакуум-перегонкой реакционной массы, после удаления легколетучих веществ, получили 2.03 г смеси триэтилфосфата (125б) и соединения (120 б), т. кип. 79-85<sup>0</sup>С (0.11 мм рт. ст.),  $\delta_r$  1 м.д.; 1.29 г исходного диацетила, т. кип. 85-88<sup>0</sup>С (0.1 мм рт.ст.) и 6.09 г (47.9 %) 1-[1-(О,О-диэтилфосфорилокси)-2-хлорэтенилокси]этилдихлорэтаната (136б), т. кип. 132-134<sup>0</sup>С (0.12 мм рт.ст.). ЯМР <sup>1</sup>Н,  $\delta$ , м.д. (J, Гц): 1.26 т (6Н, ОСН<sub>2</sub>Me, J 7.0), 1.6 д (3Н, Me, J 6.3), 4.12 квинтет (4Н, ОСН<sub>2</sub>, J 7.0), 6.48 к (1Н, СН, J 6.3), 6.4 с (1Н, СНССl<sub>2</sub>CO), 6.8-7.3 м (=CHCl); ЯМР <sup>31</sup>Р: -6 м.д. Найдено, %: Сl 27.51, Р 8.12. Вычислено, %: Сl 27.58, Р 8.03.

*Взаимодействие триметилфосфита с моноациалем  
монобромуксусной кислоты (138б).*

Смесь 3.66 г (0.0295 моль) триметилфосфита и 5.2 г (0.0246 моль) моноациала монобромуксусной кислоты нагревали при 50-60<sup>0</sup>С в течение 2.5 часов. После удаления в глубоком вакууме легколетучих продуктов в ловушку, охлаждаемую жидким азотом, получили 4.22 г (71.3%) 1-этоксиэтил-О,О-диметилфосфорилэтаната (139). ЯМР <sup>1</sup>Н, δ, м.д. (J, Гц): 3.7 д (6Н, РОМе, J 12.0), 2.9 д (2Н, РСН<sub>2</sub>, J 20.8), 5.85 к (1Н, О<sub>2</sub>СН, J 6.0), 1.25 д (3Н, СНМе, J 6.0), 3.6 к (2Н, ОСН<sub>2</sub>Ме, J 7.5), 1.1 т (3Н, ОСН<sub>2</sub>Ме, J 7.5); ЯМР <sup>31</sup>Р: 23 м.д. Найдено, %: Р 12.93. С<sub>8</sub>Н<sub>17</sub>О<sub>6</sub>Р. Вычислено, %: Р 12.89.

Перегонкой конденсата из ловушки выделили 0.79 г (25.9%) О,О-диметилметилфосфоната, т. кип. 70<sup>0</sup>С (12 мм рт. ст.) и n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4112. Литературные данные: т. кип. 67<sup>0</sup>С (12 мм рт.ст.), n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4105 [117]. ЯМР <sup>1</sup>Н, δ, м.д. (J, Гц): 3.7 д (6Н, РОМе, J 12.0), 1.3 д (3Н, РМе, J 18.0); ЯМР <sup>31</sup>Р: 34 м.д.

*Взаимодействие триметилфосфита с моноациалем  
моноиодоуксусной кислоты.*

К 5.85 г (0.023 моль) моноациала моноиодоуксусной кислоты по каплям добавляли 3.38 г (0.027 моль) триметилфосфита с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 33<sup>0</sup> С. По окончании прикапывания реакционную массу нагревали при 40-50<sup>0</sup> С в течение 2 часов. После удаления в глубоком вакууме легколетучих продуктов в ловушку, охлаждаемую жидким азотом, получили 3.66 г (67.2%) 1-этоксиэтил-О,О-диметилфосфорилэтаната (139). Найдено, %: Р 12.95. С<sub>8</sub>Н<sub>17</sub>О<sub>6</sub>Р. Вычислено, %: Р 12.89. Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>31</sup>Р аналогичны, описанным выше.

Перегонкой конденсата из ловушки выделили 0.77 г (27.4 %) О,О-диметилметилфосфоната, т.кип. 70-71<sup>0</sup>С (10-12 мм.рт.ст.) и n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4115. Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>31</sup>Р соединения (140) аналогичны описанным выше.

Смесь 2.56 г соединения (139) и 0.29 г воды нагревали при 50<sup>0</sup>С в течение 3 часов. После удаления легколетучих продуктов в глубоком вакууме, получили 1.64 г (91.6%) О,О-диметилфосфорилэтановой кислоты (141). ЯМР <sup>1</sup>Н, δ, м.д. (J, Гц): 3.6 д (6Н, ОМе, J 11.5), 2.88 д (2Н, РСН<sub>2</sub>, J 21.0), 9.5 с (1Н, СООН); ЯМР <sup>31</sup>Р: 23 м.д.

*Взаимодействие триметилфосфита с моноациалем трихлоруксусной кислоты.*

К 8.05 г (0.034 моль) моноациала трихлоруксусной кислоты по каплям добавляли 4.66 г (0.037 моль) триметилфосфита с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 23°C. По окончании прикапывания реакционную массу перемешивали при этой температуре в течение 2 часов. Легколетучие продукты удалили в глубоком вакууме. Вакуум-перегонкой реакционной смеси выделили 1.87 г (36.1 %) триметилфосфата, т. кип. 22-24°C (0.45 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.4005; 1.31 г смеси триметилфосфата и О,О-диметил-1-этоксипропан-2-илфосфоната (143а), т. кип. 49-94°C (0.45 мм рт. ст.) и 2.45 г (39.6%) О,О-диметил-1-этоксипропан-2-илфосфоната (143а), т. кип. 94-98°C (0.45 мм рт. ст.). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д. (J, Гц): 4.15 м (1H, РСН), 3.7 д (6H, РОМе, J 11.5), 3.6 к (2H, ОСН<sub>2</sub>, J 7.5), 1.2 дд (3H, СНМе, J 7.5 и 18.7), 1.02 т (3H, СН<sub>2</sub>Ме, J 7.5); ЯМР  $^{31}\text{P}$ : 27 м.д.. Найдено, %: P 17.06. C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>P. Вычислено, %: P 17.00.

*Взаимодействие триэтилфосфита с моноациалем дихлоруксусной кислоты.*

Смесь 5.3 г (0.032 моль) триэтилфосфита и 6.42 г (0.032 моль) моноациала дихлоруксусной кислоты нагревали сначала при 50°C в течение 2 часов, а затем при 80°C в течение 2.5 часов. Перегонкой реакционной массы в вакууме выделили следующие фракции:

1фр.- т. кип. 48-98°C (8 мм рт. ст.) – 1.8 г

2фр.- т. кип. 98-103°C (8 мм рт. ст.) – 2.81 г

3фр.- т. кип. 119-129°C (8 мм рт. ст.) – 1.9 г

Повторной перегонкой первой фракции выделили 1.4 г (28%) этилдихлорацетата (144б), т. кип. 48°C (7 мм рт. ст.),  $n_D^{22}$  1.4360 (литературные данные: т. кип. 56°C (10 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.4384 [116]). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д. (J, Гц): 6.25 с (1H, СНСН<sub>2</sub>), 4.5 к (2H, ОСН<sub>2</sub>, J 7.0), 1.5 т (3H, Ме, J 7.0).

По данным ЯМР спектров на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  вторая и третья фракции состоят из О,О-диэтил-1-этоксипропан-2-илфосфоната (144б) и триэтилфосфата (125б) в различных соотношениях. ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д. (J, Гц): 4.5 м (РСН, частично перекрытый сигналами протонов ОСН<sub>2</sub>), 4.0 и 4.07 квинтет, РОСН<sub>2</sub> фосфата фосфоната, J 7.5), 3.5 к (ОСН<sub>2</sub>, J 7.5), 1.2 дд (СНМе, J 7.5 и J 18.0), 1.17 т (РОСН<sub>2</sub>Ме, J 7.5), 1.02 т (СНОСН<sub>2</sub>Ме, J 7.5).



### 5.3.4 Реакции триалкилфосфитов с галогензамещенными уксусными ангидридами в присутствии уксусного альдегида

*Взаимодействие триметилфосфита с ангидридом трихлоруксусной кислоты в присутствии уксусного альдегида.*

Соотношение 1:1:1

К 5.44 г (0.044 моль) триметилфосфита при 2<sup>0</sup>С по каплям добавляли 1.93 г (0.044 моль) уксусного альдегида. К этой смеси медленно добавляли по каплям 13.55 г (0.044 моль) ангидрида трихлоруксусной кислоты (118в) с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 10<sup>0</sup>С. Легколетучие продукты отделяли в ловушку, охлаждаемую жидким азотом. Вакуум-перегонкой оставшейся массы выделили следующие фракции:

1фр.- т. кип. 28-86<sup>0</sup>С (в основном, 28-60<sup>0</sup>С) (0.13 мм рт. ст.) – 4.01 г

2фр.- т. кип. 86-110<sup>0</sup>С (в основном, 86-93<sup>0</sup>С) (0.18 мм рт. ст.) – 2.75 г

3фр.- т. кип. 110-124<sup>0</sup>С (0.13 мм рт. ст.) – 6.09 г

В спектре ЯМР <sup>31</sup>Р первой фракции имеется резонансный сигнал при δ<sub>р</sub> 1 м.д. В её спектре ЯМР <sup>1</sup>Н наблюдаются резонансные сигналы при δ 3.75 м.д. д (РОМе, J 12 Гц), 6.95 м.д. к (СН, J 5 Гц) и 1.68 м.д. д (Ме, J 5 Гц), соответствующие соединениям (125а) и (120а) (соотношение 2:1).

В спектре ЯМР <sup>31</sup>Р второй фракции сигналы от атомов фосфора отсутствуют. В спектре ЯМР <sup>1</sup>Н имеются интенсивные сигналы, соответствующие протонам соединения (120а), а также слабые сигналы при δ 3.75, 3.80 м.д. д (РОМе, J 12 Гц), 5.2 м.д. дк (РСН, J 10.0 и 7.5 Гц) и 1.45 м.д. дд (СНМе, J 12 Гц), соответствующие протонам соединений (125а) и (148) (соотношение 1.6:1.0). Соотношение соединений (120) и (148) составляет 17:1. Таким образом, вторая фракция состоит, в основном, из продукта (120а) и в качестве примесей в ней содержатся соединения (125а) и (148).

В спектре ЯМР <sup>31</sup>Р третьей фракции имеются два синглетных резонансных сигнала при δ<sub>р</sub> 4 и 21 м.д. (соотношение 3:1), которые были отнесены атомами фосфора в соединениях (124) и (148). В её спектре ЯМР <sup>1</sup>Н обнаруживаются резонансные сигналы при δ 5.2 м.д. дк (РСН, J 10.0 и 7.5 Гц), 1.45 м.д. дд (СНМе, J 17.0 и 7.5 Гц), 3.75, 3.80 м.д. д (РОМе, J 12 Гц), которые соответствуют протонам вышеупомянутых продуктов (124) и (148), а также сигналы при δ 6.95 м.д. к (СНО<sub>2</sub>, J 5 Гц) и 1.68 м.д. д (МеСНО<sub>2</sub>, J 5 Гц), относящиеся к

протонам соединения (120а). Соотношение соединений (120) и (148), вычисленное по интегральным интенсивностям сигналов метиновых ( $\delta$  5.2 м.д.) и метоксильных протонов ( $\delta$  3.75 и 3.80 м.д.) такое же, как и по данным спектра ЯМР  $^{31}\text{P}$ , то есть 3:1. Рассчитанное по интегральным интенсивностям резонансных сигналов метиновых протонов при  $\delta$  6.95 м.д. и  $\delta$  5.20 м.д. соотношение продуктов (120а) и (148) составляет 1:1. Таким образом, основным компонентом третьей фракции является соединение (124), а содержание в ней каждого из продуктов (120а) и (148) приблизительно в три раза меньше.

Перегонкой конденсата из ловушки в индивидуальном виде выделили 2.5 г (36%) метилтрихлорацетата (144а), т. кип.  $43.5^{\circ}\text{C}$  (11 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.4582 (литературные данные: т. кип.  $44.5^{\circ}\text{C}$  (12 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.4572 [116]).

Соотношение 1.5:1:1

К 7.78 г (0.063 моль) триметилфосфита при  $2^{\circ}\text{C}$  по каплям добавляли 1.84 г (0.042 моль) уксусного альдегида. Затем к этой смеси прикапывали 12.92 г (0.042 моль) ангидрида трихлоруксусной кислоты с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала  $10^{\circ}\text{C}$ . Вакуум-перегонкой реакционной массы, после удаления легколетучих веществ в ловушку, охлаждаемую жидким азотом, выделили следующие фракции:

1фр.- т. кип.  $31-109^{\circ}\text{C}$  (в основном,  $31-51^{\circ}\text{C}$ ) (0.15 мм рт. ст.) – 2.05 г

2фр.- т. кип.  $109-124^{\circ}\text{C}$  (в основном,  $120-124^{\circ}\text{C}$ ) (0.14 мм рт. ст.) – 2.21 г

3фр.- т. кип.  $124-130^{\circ}\text{C}$  (0.14 мм рт. ст.) – 4.86 г

Согласно данным спектров ЯМР  $^{31}\text{P}$  и  $^1\text{H}$ , первая фракция состоит из триметилфосфата ( $\delta_P$  1м.д.) и О,О-диметилметилфосфоната (140), ( $\delta_P$  34 м.д., 1.75 м.д. д, Р-Ме, J 17.5 Гц) в соотношении 7:1 и незначительной примеси трихлорацетата (144а,  $\delta$  3.95 м.д. с). Вторая и третья фракции состоят из соединений (148), ( $\delta_P$  22 м.д.,  $\delta$  5.2 м.д. дк,  $\delta$  3.75, 3.80 м.д. д,  $\delta$  1.45 м.д. дд) и (124), ( $\delta_P$  4 м.д.,  $\delta$  3.75, 3.80 м.д. д) в соотношениях 3:1 и 1:1.4, соответственно. Если учесть, что вес третьей фракции в 2.2 раза больше второй, то, видимо, эти продукты образуются приблизительно в равных количествах. Во второй фракции в очень незначительном количестве содержится диацеталь (120а), ( $\delta$  6.95 м.д. к, J 5 Гц,  $\delta$  1.68 м.д. д, J 5 Гц).

Перегонкой конденсата из ловушки а индивидуальном виде выделили 2.63 г (35.3%) метилтрихлорацетата (144а), т. кип. 43-44<sup>0</sup>С (11 мм рт. ст.),  $n_D^{21}$  1.4579.

*Взаимодействие триэтилфосфита с ангидридом монохлоруксусной кислоты (118а) в присутствии уксусного альдегида.*

При интенсивном охлаждении к 4.6 г (0.027 моль) триэтилфосфита добавляли по каплям 1.46 г (0.027 моль) уксусного альдегида. Затем к этой смеси медленно присыпали 4.47 г (0.027 моль) ангидрида монохлоруксусной кислоты с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 15<sup>0</sup>С. После удаления легколетучих веществ в глубоком вакууме в ловушку, охлаждаемую жидким азотом, перегонкой основной массы получили следующие фракции:

1фр.- т. кип. 55-91.5<sup>0</sup>С (в основном, 55-80<sup>0</sup>С) (0.1 мм рт. ст.) – 0.99 г

2фр.- т. кип. 91.5-94<sup>0</sup>С (в основном, 91.5-92.5<sup>0</sup>С) (0.11 мм рт. ст.) – 3.77 г

3фр.- т. кип. 94-98.5<sup>0</sup>С (в основном, 97<sup>0</sup>С) (0.12 мм рт. ст.) – 1.74 г

По данным спектров ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>31</sup>Р первая фракция состоит из триэтилфосфата (125б) ( $\delta_r$  1 м.д.;  $\delta$  4.05 м.д. квинтет, ОСН<sub>2</sub>, J 7.5 и 7.5 Гц,  $\delta$  1.2 м.д. т, ОСН<sub>2</sub>Me, J 7.5 Гц) и соединения (152) ( $\delta_r$  21 м.д.;  $\delta$  5.05 м.д. дк, РСН, J 10.0 и 7.5 Гц,  $\delta$  1.45 м.д. дд, СНМе, J 17.5 и 7.5 Гц,  $\delta$  3.95 м.д. с, СОСН<sub>2</sub>Сl) в соотношении 4:1. В спектре ЯМР <sup>31</sup>Р второй основной фракции имеются интенсивный сигнал с  $\delta_r$  21 м.д. и слабые сигналы с  $\delta_r$  23 и 4 м.д. Согласно интегральным интенсивностям характерных протонов (РСН, СНО<sub>2</sub> и =СН<sub>2</sub>), соотношение продуктов (152), (153) и (129а) составляет 12.0:3.3:1.0. В третьей фракции увеличивается содержание более высококипящих продуктов (153) и (129а). По данным ЯМР <sup>1</sup>Н спектра этой фракции соотношение компонентов становится как 8:3:1. Таким образом, основным продуктом реакции является монохлорацетат (152). Вторым по содержанию в реакционной массе оказывается моноацилаль фосфорилированного спирта и хлоруксусной кислоты (153). Соединения (125б) и (129а) образуются в относительно малых количествах.

Перегонкой конденсата из ловушки выделили 2.1 г (63 % от теор.) этилхлорацетата (154) т. кип. 143<sup>0</sup>С и  $n_D^{20}$  1.4210 (литературные данные: т. кип. 144<sup>0</sup>С,  $n_D^{20}$  1.4205 [116]).

### 5.3.5 Взаимодействие триалкилфосфитов с ацилаллами галогензамещенных карбоновых кислот в присутствии альдегидов

*Взаимодействие триэтилфосфита с моноациалем трихлоруксусной кислоты (142a) в присутствии уксусного альдегида.*

К охлажденной до 14<sup>0</sup>С смеси 8.03 г (0.034 моль) моноациала трихлоруксусной кислоты и 1.5 г (0.034 моль) уксусного альдегида по каплям добавляли 5.66 г (0.034 моль) триэтилфосфита с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 10<sup>0</sup>С. Легколетучие вещества удалили в вакууме водоструйного насоса. Перегонкой реакционной массы в глубоком вакууме выделили две фракции:

1фр.- т. кип. 27-34<sup>0</sup>С (0.12 мм рт. ст.) – 3.5 г,  $n_D^{22}$  1.4369

2фр.- т. кип. 76-77<sup>0</sup>С (0.126 мм рт. ст.) – 6.57 г (76 % от теор.),  $n_D^{22}$  1.4251

Вторая фракция по данным ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>31</sup>Р представляет собой О,О-диэтил[1-(1-этоксизетокси)этил]фосфонат (156б) в индивидуальном виде (литературные данные: т. кип. 79-81<sup>0</sup>С (0.7 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.4264,  $n_4^{20}$  1.0399 [82]). Найдено, %: Р 12.23. C<sub>10</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub>P. Вычислено, %: Р 12.18. В его спектре ЯМР <sup>31</sup>Р наблюдается единственный синглетный сигнал при  $\delta_P$  23 м.д.

Повторной перегонкой первой фракции в индивидуальном виде было выделено 2.8 г (43%) этилтрихлорацетата (144б) т. кип. 67<sup>0</sup>С (15 мм рт. ст.) и  $n_D^{24}$  1.4512 (литературные данные: т. кип. 62<sup>0</sup>С (12 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.4505 [116]).

*Взаимодействие триэтилфосфита с моноациалем трихлоруксусной кислоты (142a) в присутствии бензальдегида.*

К охлажденной до 19<sup>0</sup>С смеси 4.95 г (0.021 моль) моноациала трихлоруксусной кислоты и 2.23 г (0.021 моль) бензальдегида по каплям добавляли 3.49 г (0.021 моль) триэтилфосфита с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 30<sup>0</sup>С. Перегонкой реакционной массы в глубоком вакууме, после удаления легколетучих веществ, выделили две фракции:

1фр.- т. кип. 30-32<sup>0</sup>С (0.055 мм рт. ст.) – 1.39 г,  $n_D^{26}$  1.4475

2фр.- т. кип. 111-116<sup>0</sup>С (0.055 мм рт. ст.) – 3.42 г (51.5 %),  $n_D^{26}$  1.4829

Вторая фракция по данным ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  представляет собой О,О-диэтил[1-(1-этоксиэтокси)бензил]фосфонат (156в). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д. (J, Гц): 7.37 м (5H, Ph), 4.70 м (1H,  $\text{CHO}_2$ ), 3.75-4.25 м (5H,  $\text{POCH}_2$ ,  $\text{PCH}$ ), 3.45 к (2H,  $\text{OCH}_2\text{Me}$ , J 6.7), 0.75-1.30 м (12H,  $\text{O}_2\text{CHMe}$ ,  $\text{OCH}_2\text{Me}$ ,  $\text{POCH}_2\text{Me}$ ; ЯМР  $^{31}\text{P}$ : 21 м.д. Найдено, %: P 9.83.  $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{P}$ . Вычислено, %: P 9.79.

Повторной перегонкой первой фракции в индивидуальном виде было выделено 1.36 г (34% от теор.) этилтрихлорацетата (144б), т. кип.  $66^\circ\text{C}$  (15 мм рт. ст.) и  $n_{\text{D}}^{25}$  1.4510.

*Взаимодействие триметилфосфита с моноациалем дихлоруксусной кислоты (142б) в присутствии уксусного альдегида.*

К охлажденной до  $15^\circ\text{C}$  смеси 5.9 г (0.029 моль) моноациала дихлоруксусной кислоты и 1.29 г (0.029 моль) уксусного альдегида по каплям добавляли 3.64 г (0.029 моль) триметилфосфита, смесь нагревали при  $50^\circ\text{C}$  в течение 19 часов. Перегонкой реакционной массы в вакууме, после удаления легколетучих веществ, выделили две фракции:

1 фр.- т. кип.  $23-24^\circ\text{C}$  (0.77 мм рт. ст.) – 1.75 г

2 фр.- т. кип.  $66-68^\circ\text{C}$  (0.51 мм рт. ст.) – 3.79 г (57 %),  $n_{\text{D}}^{22}$  1.4281

Вторая фракция по данным ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  представляет собой О,О-диэтил[1-(1-этоксиэтокси)этил]фосфонат (156в). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д. (J, Гц): 4.75, 4.87к (1H,  $\text{CHO}_2$ , J 5.0), 3.92 м (1H,  $\text{PCH}$ ), 3.67 д, 3.70 д (6H,  $\text{POMe}$ , J 11.0), 3.5 к (2H,  $\text{OCH}_2$ , J 6.3), 1.25 дд (3H,  $\text{PCHMe}$ , J 7.5 и 17.5), 1.18 д (3H,  $\text{OCHMe}$ , J 5.0), 1.08 т (3H,  $\text{OCH}_2\text{Me}$ , J 6.3); ЯМР  $^{31}\text{P}$ : 26 м.д. Найдено, %: P 13.76.  $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{O}_5\text{P}$ . Вычислено, %: P 13.69.

Повторной перегонкой первой фракции в индивидуальном виде выделили 1.63 г (39.4%) метилдихлорацетата (144в), т. кип.  $141-142^\circ\text{C}$ ,  $n_{\text{D}}^{22}$  1.4416 (литературные данные: т. кип.  $142.8^\circ\text{C}$ ,  $n_{\text{D}}^{20}$  1.4428 [116]) ( $3.95$  м.д. с,  $\text{MeO}$ ,  $6.25$  м.д. с,  $\text{COCHCl}_2$ ).

*Взаимодействие триметилфосфита с диацалем трихлоруксусной кислоты (120а) в присутствии уксусного альдегида.*

При охлаждении холодной водой к смеси 6.1 г (0.049 моль) триметилфосфита и 2.17 г (0.049 моль) уксусного альдегида по каплям добавляли 17.29 г (0.049 моль) диацала трихлоруксусной кислоты (59). Смесь перемешивали при  $20^\circ\text{C}$  в течение 2.5 часов. В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  реакционной массы наблюдали два резонансных сигнала при  $\delta_{\text{р}}$  – 6 и 1 м.д., соответствующие атомам фосфора в соединениях (136)

и (125а). Фосфонатный фосфор в соединении (148), имеющий  $\delta_p \approx 22$  м.д., в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  не обнаруживали.

*Взаимодействие триметилфосфита со смесью ангидрида (118в) и диацетила (120а) трихлоруксусной кислоты.*

При интенсивном охлаждении, при температуре не выше  $20^\circ\text{C}$  к смеси 13.95 г (0.045 моль) ангидрида и 15.88 г (0.045 моль) диацетила трихлоруксусной кислоты по каплям добавляли 5.6 г (0.045 моль) триметилфосфита. Реакционную массу перемешивали при  $20^\circ\text{C}$  в течение 2 часов. В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  реакционной массы обнаруживали резонансные сигналы при  $\delta_p$  4 и 1 м.д., соответствующие атомам фосфора в соединениях (124а) и (125а), а резонансный сигнал при  $\delta$  -6 м.д. от атома фосфора соединения (136а) отсутствовал. Перегонкой реакционной смеси в вакууме получили 5.33 г (31 % от теор.) вещества (124а), т. кип.  $112-113^\circ\text{C}$  (0.06 мм рт. ст.). Характеристики его спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  аналогичны, описанным в разделе 3.3.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц),  $^{13}\text{C}$  (75.5 МГц) и  $^{31}\text{P}$  (121.5 МГц) снимали на спектрометре 7.0 Т IBM/Bruker AF 300,  $^1\text{H}$  (100 МГц) на Tesla BS-567A, . Химические сдвиги ядер водорода и углерода указаны относительно ТМС, фосфора – относительно 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

## Список используемой литературы

1. *Абрамов В.С.* О реакции альдегидов с фосфитами / В.С. Абрамов // Докл. АН СССР. – 1954. – Т.95. – С.991-992.
2. *Karasch M.* The reaction of trimethyl phosphite with  $\alpha$ -trichloromethyl carbonyl compounds / M. Karasch, J. Bengelsdorf // J. Org. Chem. – 1955. – V.20, № 10 – P. 1356-1362.
3. *Kreutzkamp N.* Über Carbonyl – und Cyan-phosphonsäure-ester. II. Mittel.: Der Reaktionsverlauf bei Umsetzung von phosphiten mit brom- und chloacetone / N. Kreutzkamp, H.Kayser // Chem. Ber. – 1956. – B. 89, №7. – S. 1614-1619.
4. *Perkow W.* New phosphoric acid ester with mitotic activity / W. Perkow, K. Ullrich, Fr. Meyer // Naturwissenschaften. – 1952. – J.39. – S.353.
5. *Perkow W.* Umsetzungen mit Alkylphosphiten. I. Mitteil.: Umlagerungen bei der Reaktion mit Chloral und Bromal / W. Perkow // Chem. Ber. – 1954. – B. 37 – S. 755.
6. *Пудовик А.Н.* Об аномальной реакции  $\alpha$ -галогидкетон с эфирами фосфористой кислоты / А.Н. Пудовик // Докл. АН СССР. – 1955. – Т.105, №4. – С. 735-737.
7. *Ramirez F.* The Reaction of Trialkyl phosphites with Aliphatic Aldehydes.  $P^{31}$  and  $H^1$  Nuclear Magnetic resonance spectra of Tetraalkyl Phosphoranes / F. Ramirez, A. V. Patwardhan, S.R. Heller // J. Am. Chem. Soc. – 1964. – V. 86, № 5. – P. 514-516.
8. *Mark V.* Nucleophilic Reactions of Trivalent Phosphorus Compounds: A new Synthesis of Epoxides / V. Mark // J. Am. Chem. Soc. – 1963. – V.85, № 5. – P. 1884.
9. *Миронов В.Ф.* Реакции трис-(2,2,3,3-тетрафторпропил)фосфита с тригалогенальдегидами в присутствии пентагалогенальдегида сурьмы / В.Ф. Миронов, Т.Н. Синяшина, Е.Н. Офицеров, И.В. Коновалова, П.П. Чернов, А.Н. Пудовик // ЖОХ. – 1992. – Т.62, № 6. – С. 1288-1293.
10. *Коновалова И.В.* Реакции фторалкильных производных трехвалентного фосфора с электрофильными реагентами / И.В. Коновалова, В.Ф. Миронов, Л.А. Бурнаева // ЖОХ. – 1993. – Т.63, № 11. – С. 2509-2536.
11. *Пудовик А.М.* О реакциях полных эфиров кислот трехвалентного фосфора с эфирами пировиноградной кислоты / А.М. Пудовик. И.В. Коновалова // ЖОХ. – 1965. – Т.35, № 9. – С. 1591-1595/

12. *Офицеров Е.Н.* Доказательство внутримолекулярной перегруппировки РСО – РОС в реакциях производных Р(III) с галогенкарбонильными соединениями / Е.Н. Офицеров, В.Ф. Миронов, Т.Н. Синяшина, А.Н. Чернов, И.В. Коновалова, А.В. Ильясов, А.Н. Пудовик // ДАН СССР. – 1989. – Т.306, № 1. – С. 118-122.
13. *Michaelis A.* Über Acetonphosphorverbindungen / A. Michaelis // Chem. Ber. – 1885. – В. 18, № 5. – S. 898-910.
14. *Michaelis A.* Über Acetonphosphorverbindungen / A. Michaelis // Chem. Ber. – 1886. – В. 19, № 7. – S. 1009-1012.
15. *Conant J.B.* Addition reaction of Phosphorus halides. I. The Mechanism of the Reaction of the Trichloride with benzaldehyde / J.B. Conant, A.D. McDonald // J. Am. Chem. Soc. – 1920. – V. 42, № 11. – P. 2337-2348.
16. *Allen J.F.* The synthesis of monovinyl esters of phosphorus (V) acids / J.F. Allen, O.H. Johnson // J. Am. Chem. Soc. – 1955. – V. 77, № 5. – P. 2871-2875.
17. *Аминова Р.М.* К вопросу о механизме реакции 2-метоксибензо[d]-1,3,2-диоксафосфорин-4-она с хлоралем на основе квантовохимических расчетов. I. Реакция расширения шестичленного Р-гетероцикла до семичленного / Р.М. Аминова, Г.А. Шамов, Л.И. Савостина, В.Ф.Миронов // ЖОХ. – 2006. – Т.76, № 6. – С. 946-955.
18. *Савостина Л.И.* К вопросу о механизме реакции 2-метоксибензо[d]-1,3,2-диоксафосфорин-4-она с хлоралем на основе квантовохимических расчетов. II. Реакция Перкова / Л.И. Савостина, Р.М. Аминова, В.Ф.Миронов // ЖОХ. – 2006. – Т.76, № 6. – С. 946-955.
19. *Ramirez F.* The Reaction of Triaminophosphites with Perfluoroketones / F. Ramirez, C.P. Smith // Tetrahedron Lett. – 1966, № 30. – P. 3651-3656.
20. *Ramirez F.* Reaction of Trialkyl Phosphites with Aromatic Aldehydes. Carbon-carbon Condensations from the Reaction of p-Nitrobenzaldehyde and o- Nitrobenzaldehyde with Trialkyl Phosphites – New Routes to Glycol Phosphates / F. Ramirez, C.B. Bhatia, C.P. Smith // Tetrahedron Lett. – 1967. – V. 23, № 5. – P. 2067-2080.
21. *Гамбарян Н.П.* Пинакон из гексафторацетона / Н.П. Гамбарян, Ю.А. Чебурков, И.П. Кнунянц // Изв. АН СССР. – 1964, №8. – С.1526-1528.



22. *Griffiths D.V.* Reaction of Phosphites with Oxygen of  $\alpha$ -Ketophosphonates / D.V. Griffiths, H.A.R. Jamali, J.C. Tebby // *Phosph. Sulf. and Silicon.* – 1981. – V. 11. – P. 95-99.
23. *Griffiths D.V.* The Reaction of Phosphites with Aroylphosphonates. Nucleophilic Addition to C=O Groups / D.V. Griffiths, H.A.R. Jamali, J.C. Tebby // *Phosph. Sulf. and Silicon.* – 1985. – V. 25. – P. 173-175.
24. *Абрамов В.С.* О взаимодействии диалкилфосфористых кислот с альдегидами и кетонами. XVIII. Фениловые эфиры - оксиалкилфосфиновых кислот / В.С. Абрамов, Н.А. Семенова // *ЖОХ.* – 1958. – Т.28, № 11. – С. 3056-3058.
25. *Chopard P. A.* The Mechanism of the Reaction between Trialkyl phosphites and  $\alpha$ -halogenated Ketones / P. A. Chopard, V.M. Clara, R.F. Hudson, A.J. Kirby // *Tetrahedron Lett.* – 1965. – V. 21, № 8. – P. 1961-1970/
26. *Pollak P.J.* 1,2-(Epoxypropyl)phosphonic acids, esters and salts / P.J. Pollak, B.G. Christensen, N.L. Wendler // *Chemical Abstracts.* – 1970. – V. 72, №19. – P.402.
27. *Yamomoto Hiroaki.* Polyhydroxy compounds containing phosphorus / Hirgaki Yamomoto // *Chemical Abstracts.* – 1969. – V.71, N3. – P.345
28. *Фуженкова А.В.* Взаимодействие триалкилфосфитов с цикlopентадиенонами в присутствии протоннодонорных реагентов. II. Реакция триметилфосфита с дифенилацетилциклоном в присутствии метилового спирта / А.В. Фуженкова, Н.И. Тырышкин // *ЖОХ.* – 1993.- Т.63, №5. – С.1066-1069.
29. *Фуженкова А.В.* Взаимодействие триалкилфосфитов с кетонами в присутствии протоннодонорных реагентов. I. Реакция триметилфосфита с флуореном в присутствии уксусной кислоты / А.В. Фуженкова, Н.И. Тырышкин // *ЖОХ.* – 1993. – Т.63, № 1. – С. 106-110.
30. *Тырышкин Н.И.* Взаимодействие триалкилфосфитов с цикlopентадиенонами в присутствии протоннодонорных реагентов. VII. Реакция триметилфосфита с 2-метил-3,4,5-трифенилциклопентадиеноном в присутствии метилового спирта / Н.И. Тырышкин, А.В. Фуженкова, Б.А. Арбузов // *ЖОХ.* – 1993. – Т.63, № 11. – С. 2426.
31. *Birum G.H.* Triphospinylphosphites / G.H. Birum // Пат 3.014.945 (1961) США // *С.А.* – 1962. – 56, 10, 1162; *РЖХим.* – 1963. – 9Н37П.

32. *Birum G.H.* Nitrogenous organic compounds of phosphorus / G.H. Birum // Пат 3.014.910 (1961) США // С.А. – 1962. – 57, 4, 4698с; РЖХим. – 1963. – 9Н36П.
33. *Birum G.H.* Phosphinyl diesters of aromatic phosphites / G.H. Birum // Пат 3.014.946 (1961) США // С.А. – 1962. – 56, 10, 11624 f; РЖХим. – 1963. – 9Н80П.
34. *Birum G.H.* Aromatic difunctional phosphorus esters / G.H. Birum // Пат 3.014.950 (1961) США // С.А. – 1962. – 56, 10, 11624 g; РЖХим. – 1963. – 9Н81П.
35. *Birum G.H.* Phosphinyl diesters of phosphonites / G.H. Birum // Пат 3.014.947 (1961) США // С.А. – 1962. – 56, 10, 11624 f; РЖХим. – 1963. – 9Н41П.
36. *Birum G.H.* Phosphite-phosphonates / G .H. Birum // Пат 3.014.951(1961) США // С.А. – 1962. – 56, 10, 11624 h; РЖХим. – 1963. – 9Н97П.
37. *Birum G.H.* Phosphite-phosphonates/ G.H. Birum // Пат 3.014.951 (1961) США // С.А. – 1962. – 56, 10, 11624 h; РЖХим. – 1963. – 9Н40П.
38. *Birum G.H.* Polyphosphorous esters and method of preparing some/ G.H. Birum // Пат 3.014.954 (1961) США // РЖХим. – 1963. – 13Н81П.
39. *Birum G.H.* Phosphorus compounds/ G.H. Birum // Пат 3020306 (1962) США // РЖХим. – 1963. – 9Н42П.
40. *Sharp D.B.* Oxidation method / D .B. Sharp, G .H. Birum // Пат 3027395 (1962) US // РЖХим. – 1963. – 14Н71П.
41. *Birum G.H.* Organic phosphorus compounds / G.H. Birum // Пат 3042700(1962) США // С.А. – 1963. – 58, 4, 3459 f; РЖХим. – 1964. – 15Н113П.
42. *Birum G.H.* Organic phosphates / G.H. Birum // Пат 3042701(1962) США // С.А. – 1963. – 58, 4, 3459g; РЖХим. – 1964. – 6Н83П.
43. *Birum G.H.* Organic phosphorus compounds / G.H. Birum // Пат 3042702(1964) США // С.А. – 1963. – 58, 4, 3458 f; РЖХим. – 1964. – 3Н112П.
44. *Birum G.H.* Phosphinylhydrocarbyloxy phosphoramidates and phosphorodiamidates / G.H. Birum // Пат 3049545(1962) США // С.А. – 1962. – 57, 13, 16660 b; РЖХим. – 1964. – 17Н99П.
45. *Birum G.H.* Pentavalent phosphorus esters / G.H. Birum // Пат 3014956(1961) США // РЖХим. – 1963. – 4П240.

46. *Birum G.H.* Organic phosphorus compounds / G.H. Birum // Пат 3042699(1962) США // РЖХим. – 1964. – 5П231П.
47. *Birum G.H.* Organic compounds of boron, nitrogen and Phosphorus / G.H. Birum // Пат 3018303(1963) США // РЖХим. – 1963. – 5Н124П.
48. *Birum G.H.* Silicon-Phosphorus compounds / G.H. Birum, G.A. Richardson // Пат 3113139(1966) США // РЖХим. – 1966. – 5П227П.
49. *Richardson G. A.* Organic germanium-phosphorus compounds / G.A. Richardson, G.H. Birum, // Пат 3190892(1960) США // РЖХим. – 1966. – 21Н567П.
50. *Birum G.H.* Organic compounds of boron and phosphorus / G.H. Birum // Пат 3014952(1961) США // С.А. – 1962. – 56, 9, 10187 с; РЖХим. – 1964. – 9Н39П.
51. *Birum G.H.* Organic antimony-phosphorus compounds / G.H. Birum, G.A. Richardson // Пат 3,081,327(1963) США // С.А. – 1964. – 60, 2, 1593 h; РЖХим. – 1965. – 9Н71П.
52. *Пудовик А.Н.* Реакции и методы исследования органических соединений / А.Н. Пудовик, И.В. Коновалова, Э.А. Ишмаева // М.: Химия, 1973. – 488с.
53. *Газизов М. Б.* Реакции хлоридов Р(III) с карбонильными соединениями / М. Б. Газизов, Р.А. Хайруллин, В.В. Москва // Успехи химии. – 1990. – Т.59, Вып. 3. – С.431-456.
54. *Газизов М. Б.* Реакция  $\alpha$  -кетофосфонатов с треххлористым фосфором и триалкилфосфитами / М. Б. Газизов, В.М. Захаров, Р.А. Хайруллин, В.В. Москва // ЖОХ. – 1984. – Т.54, №7. – С.1617.
55. *Газизов М. Б.* Реакции хлоридов Р(III) с альдегидами и кетонами в присутствии активаторов карбонильной группы / М. Б. Газизов, Р.А. Хайруллин, В.В. Москва, Э.И. Савельева, Л.П. Останина, В.Г. Николаева // ЖОХ. – 1990. – Т.60, №8. – С.1766-1775.
56. *Газизов М. Б.* Синтез бисфосфорных органических соединений с различной координацией атомов фосфора / М. Б. Газизов, А.И. Разумов, Р.А. Хайруллин // ЖОХ. – 1978. – Т.48, №11. – С.2627.
57. *Захаров В.М.* Новые ди- и трифосфорсодержащие органические соединения из ацеталей и карбонильных соединений и некоторые их свойства. – Дис. канд. хим. наук. – Казань : 1984. – 140 с.

58. Газизов М. Б. Ацетали с фосфорным заместителем в спиртовом фрагменте / М. Б. Газизов, Р.А. Хайруллин // ЖОХ. – 1988. – Т.58, №7. – С.1493-1504.
59. Газизов М. Б. Синтез 1-метокси-1-оксо-3-Х-спиро[4.5]-1,3,2,4-диоксадифосфодеканов / М. Б. Газизов, В.М. Захаров, Р.А. Хайруллин, В.В. Москва // ЖОХ. – 1986. – Т.56, №4. – С.958-959.
60. Кабачник М.И. Эфиры  $\alpha$  -кетофосфиновых кислот / М.И. Кабачник, П.А. Российская // Изв. АН СССР, ОХН. – 1945, №1. – С. 364-374
61. Газизов М. Б. Синтез, строение и некоторые свойства - кетофосфиновых эфиров / М. Б. Газизов // Дис. канд. хим. наук. – Казань : КХТИ, 1968. – 211 с.
62. Berlin K.D. Dialkyl Esters of Acylphosphonic Acids / K.D. Berlin, D.M. Hellwege, M. Nagabhushaman // J. Org. chem. – 1965. – V. 30. – P. 1265-1267.
63. Berlin K.D. Ultraviolet Spectral Studies of Conjugation in Esters of Acylphosphonic Acids / K.D. Berlin, D.H. Burpo // J. Org. chem. – 1966. – V. 31. – P. 1304.
64. Жданов Ю.А. Эфиры  $\alpha$  -кетофосфоновых кислот – синтез, строение, превращения / Ю.А. Жданов, З.И. Глобова, Л.А. Узлова // Усп. Химии. – 1980. – Т. 49, – С. 1730 -1750.
65. Газизов М. Б. Взаимодействие трихлористого фосфора с альдегидами в присутствии триалкилфосфитов / М. Б. Газизов, В.М. Захаров, Р.А. Хайруллин, В.В. Москва // ЖОХ. – 1984. – Т.54, №12. – С.2783-2784.
66. Пудовик А.Н. О реакциях полных эфиров кислот трехвалентного фосфора с эфирами пировиноградной кислоты / А.Н. Пудовик, И.В. Коновалова // ЖОХ. – 1965. – Т. 35, №9. – С. 1591-1595.
67. Газизов М. Б. Новые данные о реакциях соединений трехкоординированного фосфора с производными пировиноградной кислоты / М. Б. Газизов, Э.С. Льюис, А.М. Кук, Р.А. Хайруллин, В.В. Москва, А.Г. Харламова // ЖОХ. – 1992. – Т.62, №11. – С.2548-2550.
68. Пудовик А.Н. Аномальная реакция  $\alpha$ -гидроидкетон с эфирами фосфористой кислоты / А.Н. Пудовик // ЖОХ. – 1956. – Т.26, №8. – С.2238-2243.
69. Харламова А.Г. Взаимодействие хлоридов Р(III) с карбонильными соединениями в присутствии эфиров кислот Р(III) в качестве

- третьего реагента / А.Г. Харламова // Дисс. канд. хим. наук. – Казань: 1993. – 141с.
70. Газизов М. Б. Взаимодействие 2,2-диэтокси-3-бутанона с монохлоридами Р(III) в присутствии триалкилфосфитов / М. Б. Газизов, Р.А. Хайруллин, А.Г. Харламова, Л.П. Останина, Э.И. Савельева // ЖОХ. – 1992. – Т.62, №2. – С.476-477.
71. Газизов М. Б. Новые типы фосфорсодержащих ацеталей / М. Б. Газизов, А.Г. Харламова, Р.А. Хайруллин, В.Г. Николаева // ЖОХ. – 1992. – Т.62, №3. – С.708.
72. Газизов М. Б. Взаимодействие несимметричных функциональнозамещенных ацеталей с хлоридами трехкоординированного фосфора / М. Б. Газизов // ЖОХ. – 1978. – Т.48, №7. – С.1477-1482.
73. Шергина И.И. Взаимодействие хлоридов трехкоординированного фосфора с некоторыми функциональнозамещенными ацетальями. Синтез новых фосфорилированных ацеталей / И.И. Шергина // Дисс. канд. хим. наук. – Казань : 1983. – 158с.
74. Гозман И.П. Взаимодействие эфиромидов и эфирохлорангидридов фосфористой кислоты с диацетилом / И. П. Гозман, В.А. Кухтин // ЖОХ. – 1967. – Т.37, №4. – С.881-884.
75. Birum G.H. Oxaphosphates, phosphonates and phophinates / G.H. Birum, J.L. Dever // Пат 301449 (1961) США РЖХим. – 1963. – 9Н82П.
76. Газизов М. Б. Реакция треххлористого фосфора с диацетилом, активированным триметилфосфитом / М. Б. Газизов, Р.А. Хайруллин, Р.Ф. Каримова, В.Г. Николаева // ЖОХ. – 1997. – Т.67, № 4. – С.693-694.
77. Кирби А. Органическая химия фосфора / А. Кирби, С. Уоррен // Москва: Мир. – 1971. – 403с.
78. Пурделла Д. Химия органических соединений фосфора / Д. Пурделла, Р. Вылчану // Москва: Химия. – 1972. – 752с.
79. Газизов М. Б. Взаимодействие бисфосфорных органических соединений с различной координацией атомов фосфора с пятихлористым фосфором / М. Б. Газизов, Р.А. Хайруллин, А.И.Разумов // ЖОХ. – 1980. – Т.50, №1. – С.223-224.
80. Gazizov M.B. The Unusual Course of the Reactions of Phosphorus Pentachloride with 1-Phosphorylated Alcohols and Acetals / M.B. Gazizov, R.A. Khairullin // J.C.S.Chem. Commun. – 1989. – №20. – P. 1549-1550.

81. *Хайруллин Р.А.* Взаимодействие несимметричных функционально-замещенных ацеталей с хлоридами трехкоординированного фосфора и хлористым тионилом / Р.А. Хайруллин // Дисс. канд. хим. наук. – Казань: КГУ. – 1980. – 159с.
82. *Газизов М. Б.* Реакции хлоридов Р(III) с О,О-гемдизамещенными органическими соединениями / М.Б. Газизов // Дисс. докт. хим. наук. – Казань: КГУ. – 1985. – 472 с.
83. *Пинчук А.М.* Реакция N-хлор-N-метиламидов диалкилфосфорных кислот с соединениями трехвалентного фосфора / А.М. Пинчук, С.И. Жила // ЖОХ. – 1972. – Т.42, №11. – С.2582.
84. *Гололобов Ю.Г.* Механизм фосфоран-фосфатной перегруппировки / Ю.Г. Гололобов, И.Е. Болдескул, Т.И. Сарана // ЖОХ. – 1976. – Т.46, №6. – С.1260-1271.
85. *Газизов М. Б.* Новый бисфосфорый пятичленный гетероцикл в органической химии / М. Б. Газизов // ЖОХ. – 1980. – Т.50, №8. – С.1882-1883.
86. *Газизов М. Б.* Синтез и структура 2-Х-5-метил- (или 5,5-диметил)-4-алкил-4-оксо-1,3,2,4-диоксадифосфоланов / М. Б. Газизов, Т.А.Зябликова, Р.А. Хайруллин, Р.З.Мусин, А.Н. Чернов, А.В.Ильясов // ЖОХ. – 1988. – Т.88, №8. – С.1784-1793.
87. *Иванова Ж.М.* Замещенные 1,3,2,5-оксазидифосфоланы / Ж.М. Иванова, Е.А. Сувалова, Ю.Г. Гололобов // ЖОХ. – 1975. – Т.45, №4. – С.949-950.
88. *Сувалова Е.А.* 1-(N-алкиламино)алкилфосфонаты. IV. N-фосфорилированные производные 1-(N-алкиламино)алкилфосфонатов / Е.А. Сувалова, Ж.М. Иванова, Л.Ф. Касухин, М.П. Пономарчук, Ю. Г. Гололобов // ЖОХ. – 1978. – Т.48, №6. – С.1281-1282.
89. *Иванова Ж.М.* Аминофосфонаты. I. Алкиламиналкилфосфонаты / Ж.М. Иванова, Т.В. Ким, Е.А. Сувалова, И.Е. Болдескул, Ю.Г. Гололобов // ЖОХ. – 1976. – Т.46, №2. – С.236-243.
90. *Газизов М. Б.* Реакции хлоридов трехвалентного фосфора кислородсодержащими органическими реагентами / М. Б. Газизов, Р.А. Хайруллин // Итоги науки и техники. Серия Органическая химия. Т. 15. М. : ВИНТИ. – 1990. 94с.
91. *Газизов М. Б.* Взаимодействие монохлорфосфитов с галоидэфирами / М. Б. Газизов, А.Н. Разумов, Д.Б. Султанова, А.И. Русалкина // ЖОХ. – 1971. – Т.41 – С.2575-2576.

92. Газизов М. Б. К вопросу о взаимодействии ацеталей с хлоридами трехвалентного фосфора / М. Б. Газизов, Д.Б. Султанова, А.И. Разумов, Т.В. Зыкова, Н.А. Аношина, Р.А. Салахутдинов // ЖОХ. – 1975. – Т.45 – С.1704-1708.
93. Нестеров Л.В. Производные фосфористой кислоты III. Реакция Арбузова у некоторых смешанных фосфитов / Л.В. Нестеров, Н.Е. Крепышева, Р.И.Муталипова // ЖОХ. – 1965. – Т.35, №11. – С.2050-2055.
94. Gloede J. Darstellung von r einen Phosphorigsaure-diathylester chloride. X. Derivate des Phosphorsäure O-phenylenesters / J. Gloede, M. Mikotaczuk, A. Lrusinski, J. Omelanczuk // J.Pract. Chem. – 1974. –В. 316. – S. 703-704.
95. Луценко И.Ф. Получение галоидангидродов  $\alpha,\beta$ -алкенилдифосфорных кислот / И.Ф. Луценко, З.С. Крайц // ДАН СССР. – 1963. – Т.148, №4 – С.846-849.
96. Ким Т.В. Виниловые эфиры кислот фосфора. XIII. Алкенилфосфиты – производные енольных форм кетонов / Т.В. Ким, Ж.М. Иванова, Ю.Г. Гололобов // ЖОХ. – 1978. – Т.48, №2 – С.346-353.
97. Газизов М. Б. Взаимодействие хлорфосфоранов с триалкилфосфитами / М.Б. Газизов, В.М. Захаров, Р.А. Хайруллин, В.В. Москва // ЖОХ. – 1986. – Т.56, №7 – С.1659-1660.
98. Бартон Д. Общая органическая химия. / Д. Бартон, У.Д. Оллис Т.1. Стереохимия, углеводороды, галогенсодержащие соединения // М. : Химия, 1981. – 736с.
99. Бартон Д. Общая органическая химия. / Д. Бартон, У.Д. Оллис Т.4. Карбоновые кислоты и их производные. Соединения фосфора // М. : Химия, 1983. – 728с.
100. Гинсбург В.А. К вопросу о реакции альдегидов с триалкилфосфитами / В.А. Гинсбург, А.Я. Якубович // ЖОХ. – 1960. – Т.30, №12. – С.3979-3987.
101. Сафина Г.Г. Реакции триалкилфосфитов с ангидридами и ацилалами некоторых карбоновых кислот / Г.Г. Сафина // Дисс. канд. Хим. наук. – Казань: КГТУ. – 1999. – 124с.
102. Газизов М. Б. Взаимодействие альдегидов, активированных триалкилфосфитами, с ангидридами карбоновых кислот / М. Б. Газизов, Р.А. Хайруллин, А.Г. Харламова, Г.Г. Сафина // ЖОХ. – 1995. – Т.65, №7. – С.1226.

103. Газизов М. Б. Реакции активированных триалкилфосфитами карбонильных соединений с ангидридами карбоновых кислот / М. Б. Газизов, Р.А. Хайруллин, А.Г. Харламова, В.Г. Николаева, Г.Г. Сафина // Симпозиум по органической химии: Тез. док. С.-Петербург, 1995. – С. 114.
104. Камай Г.Х. О взаимодействии ангидридов органических кислот на триалкилфосфиты и диалкилфосфористый натрий / Г.Х. Камай, В.А. Куктин // ЖОХ. – 1957. – Т.27, №4. – С.949-953.
105. Герштейн Н.А. К превращениям простых виниловых эфиров. III. Взаимодействие простых виниловых эфиров и органических кислот / Н.А. Герштейн, М.Ф. Шостаковский // ЖОХ. – 1948. – Т.48, №11. – С.1989.
106. Травень В.Ф. Электронная структура и свойства органических молекул / В.Ф. Травень // М.: Химия, 1989. – 384с.
107. Газизов М. Б. Взаимодействие ангидрида и диацетала трихлоруксусной кислоты с триалкилфосфитами / М. Б. Газизов, Г.Г. Сафина, Р.А. Хайруллин, А.Г. Харламова // ЖОХ. – 1998. – Т.68, №5. – С.876-877.
108. Газизов М. Б. Реакции триалкилфосфитов с ангидридами галогензамещенных уксусных кислот / М. Б. Газизов, Л.Г. Гайсин, Р.А. Хайруллин, Г.Г. Сафина, Р.Ф. Каримова // Вестник КГТУ. – 2001, №1. – С.24-26.
109. Коновалова И. В. О строении эфиров замещенных  $\alpha$  - кетофосфоновых кислот и их реакции с изоцианатами фосфористой кислоты / И.В. Коновалова, Р.Ф. Гареев, Л.А. Бурнаева, Н.В. Михайлова, Н.К. Новиков, А.Н. Пудовик // ЖОХ. – 1978. – Т.48, №8. – С.1700-1704.
110. Газизов Т.Х. Смешанные эфиры и ангидриды кислот Р(III). Свойства, применение в фосфорорганическом синтезе // Дисс.докт.хим.наук. - Казань: КГУ, 1985, 436с.
111. Газизов М. Б. Реакции триалкилфосфитов с моно- и диацеталами галогензамещенных уксусных кислот / М. Б. Газизов, Л.Г. Гайсин, Р.А. Хайруллин, Г.Г. Сафина, Р.Ф. Каримова // Вестник КГТУ. – 2001, №1. – С.27-31.
112. Нифантьев Э.Ф. Методическая разработка для студентов, аспирантов и слушателей ФПК педагогических ВУЗов химических специальностей. – М.: МГПИ. – 1986. – 148 с.



113. *Москва В.В.* Синтез и некоторые свойства фосфорилированных ацеталей и альдегидов // Дисс.канд.хим.наук. - Казань: КХТИ, 1964, 149с.
114. *Газизов М. Б.* Реакции триалкилфосфитов с моноацилалями дихлор- и трихлоруксусных кислот / М. Б. Газизов, Г.Г. Сафина, Р.А. Хайруллин, Р.М. Газизов // ЖОХ. – 2001. – Т.71, №2. – С.343-344.
115. *Газизов М. Б.* Новый способ синтеза ацеталей с атомом фосфора в спиртовой фрагменте / М. Б. Газизов, Г.Г. Сафина, Р.А. Хайруллин, Р.М. Газизов // ЖОХ. – 2001. – Т.71, №2. – С.341-342.
116. Свойства органических соединений. Справочник / под ред. Потехина А.А. – Л.: Химия, 1984. – 518 с.
117. *Нифантьев Э.Е.* Химия фосфорорганических соединений / Э.Е. Нифантьев // Н.: НГК. – 1971. – 352 с.

Ответственный за выпуск профессор кафедры  
органической химии КНИТУ *Е.А.Красильникова*

Подписано в печать 8.10.2014

Формат 60×84 1/16

Бумага офсетная

Печать Riso

8,0 усл. печ. л.

8,5 уч.-изд. л.

Тираж 100 экз.

Заказ 178 «С» 122

Издательство Казанского национального исследовательского  
технологического университета

Офсетная лаборатория Казанского национального  
исследовательского технологического университета

420015, Казань, К. Маркса, 68